

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΙΧΘΥΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ
ΥΔΑΤΙΝΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Βαρέα μέταλλα στις γαρίδες του γένους *Parapenaeus longirostris* του Παγασητικού
Κόλπου»**

Γούναρη Χριστίνα

ΒΟΛΟΣ 2015

**UNIVERSITY OF THESSALY
SCHOOL OF AGRICULTURAL SCIENCES
DEPARTMENT OF ICHTHYOLOGY AND AQUATIC ENVIRONMENT**

POSTGRADUATE MASTER'S THESIS

«Heavy metals in shrimp species *Parapenaeus longirostris* collected from Pagasitikos gulf»

Gounari Christina

VOLOS 2015

**«Βαρέα μέταλλα στις γαρίδες του γένους *Parapenaeus longirostris* του
Παγασητικού Κόλπου»**

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

1) Κωνσταντίνος Σκόρδας, Επίκουρος Καθηγητής, Περιβαλλοντική Γεωχημεία, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, ***Επιβλέπων.***

2) Δημήτριος Βαφείδης, Καθηγητής, Βιοποικιλότητα των Θαλάσσιων Βενθικών Ασπονδύλων και άμεση - έμμεση χρησιμότητά τους, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, ***Μέλος.***

3) Νικόλαος Νεοφύτου, Επίκουρος Καθηγητής, Υδατοκαλλιέργειες και Περιβάλλον, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, ***Μέλος.***

Στην οικογένεια μου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλαν στο να φέρω σε πέρας την παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επιβλέποντα της εργασίας αυτής, κ. Κωνσταντίνο Σκόρδα για την πολύτιμη βοήθειά του/της και τη διαρκή υποστήριξή του/της, τόσο κατά τη διεξαγωγή του πειράματος, όσο και κατά τη συγγραφή της παρούσας εργασίας, καθώς και τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής μου, αποτελούμενη από τους κ. Δημήτριο Βαφείδη και τον κ. Νικόλαο Νεοφύτου για τις χρήσιμες συμβουλές τους και την καθοδήγησή τους καθ' όλα τα στάδια διεκπεραίωσης της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην οικογένειά μου για την αμέριστη συμπαράσταση, βοήθεια και προ πάντων κατανόηση και ανοχή καθ' όλο το χρονικό διάστημα των σπουδών μου και ιδιαίτερα στον πατέρα μου, Αλέξανδρο Γούναρη, για την αμέριστη συμπαράστασή του αλλά και για την άμεση βοήθειά του σε επιστημονικό επίπεδο.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της μεταπτυχιακής εργασίας ήταν ο προσδιορισμός και η αξιολόγηση της συγκέντρωσης και κατανομής των απαραίτητων και τοξικών μετάλλων και μεταλλοειδών στη γαρίδα του γένους *Parapenaeus longirostris* του Παγασητικού Κόλπου.

Έγινε σύγκριση των συγκεντρώσεων σε δείγματα του ίδιου είδους, αλιευμένα εντός και εκτός Παγασητικού Κόλπου. Μελετήθηκε η μεταβολή των συγκεντρώσεων των μετάλλων ανά τοποθεσία – περιοχή αλίευσης, η σχέση των συγκεντρώσεων με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των ατόμων και το φύλο τους και η κατανομή των μετάλλων και ιδιαίτερα του αρσενικού και μολύβδου, στα διάφορα τμήματα της γαρίδας.

Στόχος της μελέτης ήταν η διαπίστωση επίδρασης των όποιων περιβαλλοντικών πιέσεων δέχεται ο Παγασητικός Κόλπος στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στις γαρίδες και αν τελικά επηρεάζεται η καταλληλότητα των ειδών για ανθρώπινη κατανάλωση.

Οι γαρίδες αλιεύτηκαν από πέντε καλάδες στον Παγασητικό κόλπο, από τις περιοχές Αμαλιάπολη, Μηλίνα και κεντρικά του κόλπου, για λογαριασμό του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, ενώ συμπληρωματικά δείγματα ελήφθησαν και εκτός του Παγασητικού κόλπου από την περιοχή του Πλατανιά (Αιγαίο), τα οποία αποτέλεσαν τον μάρτυρα (δείγματα αναφοράς).

Συνολικά έγιναν μετρήσεις σε 76 άτομα. Τα 40 ήταν είδη του Παγασητικού Κόλπου και τα 36 εκτός του Παγασητικού Κόλπου. Συνολικά προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε 30 ολοκληρωμένα δείγματα και σε 11 σύνθετα (μικτά) δείγματα. Τα δείγματα ταξινομήθηκαν και ομαδοποιήθηκαν και προσδιορίστηκε η υγρασία με βάση την προτεινόμενη από την CEC (Commission of European Communities) μέθοδο ISOR 1442 (EEC 1979).

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των μετάλλων ήταν η Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (Atomic Absorption Spectrometry, AAS) για τα μέταλλα : Fe, Mn, Zn, Ni, Cd, Cu, και χωρίς φλόγα με φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace AAS, GFAAS) για τα μέταλλα Pb, As, Cr, ενώ για τον

προσδιορισμό του υδραργύρου (Hg), χρησιμοποιήθηκε η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης ψυχρού ατμού (cold-vapor atomic fluorescence spectrometer).

Οι συγκεντρώσεις Cd και Cr ήταν οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, ενώ οι συγκεντρώσεις Fe ήταν οι υψηλότερες που παρατηρήθηκαν. Οι συγκεντρώσεις του Cd, Cr, Ni, Hg, Pb, Cu, Zn, Mn, As και Fe βρέθηκαν σε επίπεδα 0 έως 1.88, 0 έως 4.16, 0 έως 12.1, 0.64 έως 36,4, 0 έως 85, 14.4 έως 84.6, 46.4 έως 80.2, 23.30 έως 138, 25.6 έως 355.2 και 49.2 έως 201 mg/kg ξηρού βάρους, αντίστοιχα.

Γενικά η σειρά συγκεντρώσεων των μετάλλων βρέθηκε ως εξής:

$Cd < Cr < Ni < Hg < Pb < Cu < Zn < Mn < As < Fe$

Στην παρούσα μελέτη, οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στους ιστούς της γαρίδας *Parapenaeus longirostris*, δεν βρέθηκαν να συσχετίζονται με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των ατόμων (βάρος, μήκος κεφαλοθώρακα) και το φύλο τους και δεν φάνηκε να διαφοροποιούνται από καλάδα σε καλάδα.

Λαμβάνοντας υπόψη τις συγκεντρώσεις του As, δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των ειδών που αλιεύθηκαν εντός και εκτός Παγασητικού, επομένως ο Κόλπος δε φαίνεται να είναι επιβαρυνμένος σε σχέση με το ανοιχτό πέλαγος (Αιγαίο – Πλατανιάς).

Συγκρίνοντας την κατανομή των μετάλλων στα διάφορα τμήματα της γαρίδας, παρατηρήθηκε μεγάλη διαφορά μεταξύ της ουράς και του κεφαλοθώρακα, με τη σχετική αναλογία συγκέντρωσης αρσενικού (As) να είναι 1: 2.5 - 1: 3.0 και του μολύβδου (Pb) 1: 6.5 – 1: 8.0.

Λέξεις κλειδιά: Βαρέα μέταλλα, Παγασητικός Κόλπος, Γαρίδα, *Parapenaeus longirostris*

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
1.1. Βαρέα μέταλλα.....	9
1.1.1. Προέλευση Μετάλλων.....	9
1.1.2. Σημασία και επιδράσεις μετάλλων στους οργανισμούς.....	10
1.1.3. Σίδηρος (Fe)	12
1.1.4. Μόλυβδος (Pb)	12
1.1.5. Χρώμιο (Cr)	13
1.1.6. Υδράργυρος (Hg)	14
1.1.7. Κάδμιο (Cd)	16
1.1.8. Χαλκός (Cu)	17
1.1.9. Ψευδάργυρος (Zn)	17
1.1.10. Νικέλιο (Ni)	18
1.1.11. Μαγγάνιο (Mn)	19
1.1.12. Αρσενικό (As)	19
1.1.13. Χρήση υδρόβιων οργανισμών ως βιοδείκτες.....	21
1.2. <i>Parapenaeus longirostris</i> - Βιολογικά χαρακτηριστικά.....	22
2. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	26
3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	27
3.1. Περιοχή μελέτης.....	27
3.2. Δειγματοληψία.....	28
3.3. Προεπεξεργασία δειγμάτων.....	29
3.4. Μέθοδοι προσδιορισμού βαρέων μετάλλων	37
3.4.2. Χώνευση δειγμάτων ιστών ψαριών και θαλασσινών οργανισμών για ανάλυση μετάλλων με AAS.....	37
3.4.3. Προσδιορισμός μετάλλων.....	38
3.4.4. Αρχή της ατομικής απορρόφησης.....	38
3.4.4.1. Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS).....	42
3.4.4.2. Ατομική απορρόφηση σε φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace AAS, GFAAS).....	43

3.4.4.3. Φασματοφωτομετρία Ατομικού Φθορισμού Ψυχρού ατμού (CV-AFS).....	45
3.4.5. Τεχνικές Ανάλυσης που εφαρμόστηκαν.....	47
3.4.5.1. Χρήση Ατομικής Απορρόφησης σε Φλόγα Ακετυλενίου-αέρα (Flame AAS).....	47
3.4.5.2. Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης σε Φούρνο γραφίτη (Electrothermal AAS).....	49
3.4.5.3. Χρήση Φασματοφωτομετρίας Ατομικού Φθορισμού Ψυχρού ατμού (CV-AFS).....	51
3.5. Στατιστική ανάλυση.....	54
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	55
4.1. Αναλυτικά Αποτελέσματα.....	55
4.2. Συγκριτικά Στοιχεία.....	72
4.2.1. Συσχέτιση μορφολογικών χαρακτηριστικών και φύλου με συγκεντρώσεις μετάλλων.....	72
4.2.2. Συσχέτιση συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στο σώμα της γαρίδας με την συγκέντρωσή τους στο ίζημα.....	73
4.2.3. Σύγκριση αποτελεσμάτων άλλες μελέτες.....	75
4.2.4. Σύγκριση βάση περιοχής αλίευσης, φύλου και τμημάτων σώματος.....	76
4.3. Νομοθεσία – Ανώτατα επιτρεπτά.....	84
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	87
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	89
7. ABSTRACT.....	96

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Βαρέα μέταλλα

1.1.1. Προέλευση Μετάλλων

Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του φλοιού της Γης και βρίσκονται σε διάφορες συγκεντρώσεις σε όλα τα οικοσυστήματα. Κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων δεκαετιών, υψηλά επίπεδα μετάλλων και ενώσεών τους, βρίσκονται στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα μιας ποικιλίας ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (Komarnicki, 2005).

Η βασικότερη πηγή προέλευσης ιχνοστοιχείων είναι γενικά τα πετρώματα. Η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στα πετρώματα εξαρτάται από τον τύπο του πετρώματος. Μερικές φορές, συμπυκνώνονται στο έδαφος, το νερό, ή στον αέρα και λαμβάνονται από τα φυτά, άνθρωπο ή τα ζώα (Salem et al. 2000).

Τα βαρέα μέταλλα στο ιζήμα, κατανέμονται σε διάφορες φάσεις. Μπορούν να συμμετέχουν σαν κύρια στοιχεία ή ιχνοστοιχεία στη δομή πυριτικών ή άλλων βαρέων ορυκτών. Γενικά, σε παράκτια ιζήματα είναι συνηθισμένη η παρουσία ανθεκτικών φάσεων και κρίνονται γεωχημικά αδρανή σε θέματα ρύπανσης και βιοσυσσώρευσης (Skordas et al. 2009).

Τα λύματα των βιομηχανικών δραστηριοτήτων και οι απορροές, εκτός από τα αποχετευτικά λύματα, επιβαρύνουν το νερό και τα ιζήματα με τεράστιες ποσότητες ανόργανων ανιόντων και βαρέων μετάλλων. Οι περισσότερες ανθρωπογενείς πηγές μετάλλων είναι τα βιομηχανικά απόβλητα, το πετρέλαιο και η διάθεση λυμάτων (Saeed and Shaker 2008).

Τα μέταλλα διαλύονται στο νερό, όταν έρχεται σε επαφή με τα υλικά των πετρωμάτων ή του εδάφους. Άλλες πηγές ρύπανσης από μέταλλα, είναι η διάβρωση των σωλήνων και η διαρροή από χώρους διάθεσης αποβλήτων (Salem et al. 2000).

Τα βαρέα μέταλλα στο θαλάσσιο περιβάλλον, καταλήγουν μέσω της τροφικής αλυσίδας στους θαλάσσιους οργανισμούς, όπου και συσσωρεύονται με έναν συντελεστή 1.000-10.000. Αυτό σημαίνει ότι οι θαλάσσιοι οργανισμοί μπορούν να αποθηκεύσουν τους ρύπους και να τους μεταφέρουν στον άνθρωπο (Φυτιάνος 1996).

Η πρόσληψη των χημικών ουσιών από τους οργανισμούς εξαρτάται από τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και τον τρόπο εισόδου. Η είσοδος μπορεί να γίνει είτε άμεσα από το περιβάλλον είτε μέσω της τροφής (Ανδρέου & Κρουσταλα 2010).

Στην περίπτωση της γαρίδας, και άλλων βενθικών οργανισμών, η γεωχημεία των ιζημάτων παίζει έναν πολύ σημαντικό ρόλο στη συσσώρευση μετάλλων στους ιστούς τους, λόγω των διατροφικών συνηθειών τους (Mitra et al 2012).

1.1.2. Σημασία και επιδράσεις μετάλλων στους οργανισμούς

Τα ιχνοστοιχεία είναι κοινά στο νερό, και συνήθως δεν είναι επιβλαβή για την υγεία. Αντίθετα, ορισμένα μέταλλα είναι απαραίτητα για τη διατήρηση της ζωής. Το ασβέστιο, το μαγνήσιο, το κάλιο, και το νάτριο βοηθούν στις φυσιολογικές λειτουργίες του σώματος. Το κοβάλτιο, ο χαλκός, ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το μολυβδαίνιο, το σελήνιο, ο ψευδάργυρος χρειάζονται σε χαμηλά επίπεδα ως καταλύτες ενζυμικών δραστηριοτήτων (Salem et al. 2000). Αντίθετα, οι χημικές ενώσεις μολύβδου και υδραργύρου είναι οι πλέον επικίνδυνες ακόμα και σε ιχνοστοιχειακές συγκεντρώσεις (Μαλεφάκης 1998α).

Ακόμη όμως και τα απαραίτητα για τη διατήρηση της ζωής μέταλλα, μπορούν σε υψηλή συγκέντρωση να είναι τοξικά για βιολογικές δραστηριότητες των οργανισμών (Monsefrad et al. 2012).

Η πρόσληψη των χημικών ουσιών από τους οργανισμούς εξαρτάται από τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και τον τρόπο εισόδου.

Οι οργανισμοί προσλαμβάνουν τις χημικές ουσίες με δύο τρόπους: άμεσα από το περιβάλλον και μέσω της τροφής και μπορούν να παρουσιάσουν αμελητέες, μη θανατηφόρες ή θανατηφόρες αντιδράσεις, όπως είναι η μείωση της αναπαραγωγικής ικανότητας, αλλαγές στην συμπεριφορά (Ανδρέου & Κρουσταλα 2010), μείωση του ρυθμού ανάπτυξης και της γονιμότητας (Monsefrad et al. 2012).

Ο κυριότερος μηχανισμός της τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων είναι η δηλητηρίαση των ενζυμικών συστημάτων κατά τον σχηματισμό χηλικών ενώσεων των μεταλλοϊόντων με τις ενεργές ομάδες των οργανικών μορίων των ενζύμων (Φυτιάνος 1996).

Επίσης, τοξικά στοιχεία που εμφανίζονται με τη μορφή ανιόντων (π.χ. αρσενικά, αντιμονιακά, σεληνιακά, βοριακά ιόντα) μπορούν να δράσουν ως «αντιμεταβολίτες»,

παίρνοντας τη θέση των φωσφορικών ή νιτρικών ιόντων. Μπορούν επίσης να σχηματίζουν με τα κύρια προϊόντα του μεταβολισμού σταθερά ιζήματα ή χηλικές ενώσεις. Αντιδρούν τέλος με τις μεμβράνες των κυττάρων περιορίζοντας τη διαπερατότητα τους παρεμποδίζοντας τη μεταφορά Na, K, Cl ή οργανικών μορίων δια μέσου της μεμβράνης (Φυτιάνος 1996).

Υπάρχουν διαφοροποιήσεις σε ότι αφορά τις τροφικές αλυσίδες υδρόβιων και χερσαίων ζώων. Στα τελευταία, η τροφή είναι η κύρια πηγή μη διασπώμενων χημικών ουσιών σε όλα τα επίπεδα, ενώ στους υδρόβιους οργανισμούς μπορεί να γίνει πρόσληψη και από το αβιοτικό περιβάλλον (Βαλαβανίδης 2000).

Τα βαρέα μέταλλα συγκεντρώνονται σε όλους τους θαλάσσιους οργανισμούς, αλλά μερικά είδη δείχνουν μεγαλύτερη συσσώρευση σε ορισμένους ιστούς. Μεταβολές στις συγκεντρώσεις έχουν παρατηρηθεί μεταξύ οργανισμών του ίδιου μεγέθους και φύλου, καθώς επίσης και εποχιακές μεταβολές (Φυτιάνος 1996).

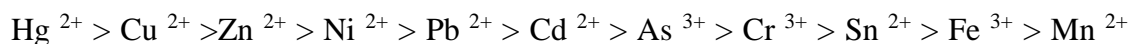
Η βιοσυσσώρευση των χημικών ρύπων στους οργανισμούς μπορεί να γίνει μέσω της τροφικής αλυσίδας. Η θεωρία των τροφικών επιπέδων αποδέχεται ότι οι συγκεντρώσεις αυξάνονται σε κάθε στάδιο της τροφικής αλυσίδας, λόγω της συντήρησης της μάζας το ρύπου σε κάθε επίπεδο, ιδιαίτερα για ρύπους που έχουν μικρή βιοδιασπασιμότητα (Βαλαβανίδης 2000).

Στα υδάτινα οικοσυστήματα, τα βαρέα μέταλλα συχνά απομακρύνονται γρήγορα από τη στήλη του νερού αλλά επειδή υποβάλλονται σε διαδικασίες αποδόμησης, τείνουν να συσσωρεύονται στα ιζήματα (Baeyens et al. 1998).

Αυτό έχει σημαντικές επιπτώσεις στο ρυθμό συσσώρευσης βαρέων μετάλλων στα μαλάκια και άλλους βενθικούς οργανισμούς. Τα δίθυρα μαλάκια που ζουν προσκολλημένα σε στερεά υλικά όπως πέτρες και σκυροδέματα, είναι περισσότερο εκτεθειμένα στο νερό και τα αιωρούμενα στερεά, με αποτέλεσμα να συσσωρεύεται βαρέα μέταλλα στον οργανισμό τους, καθώς συλλαμβάνουν την τροφή τους από το νερό μέσω της διαδικασίας της διήθησης (Abdullah et al. 2007).

Επομένως, τα μαλακόστρακα και τα μαλάκια, λόγω των μεγάλων ποσοτήτων βαρέων μετάλλων που συσσωρεύονται σε αυτά, μπορούν να λειτουργήσουν ως φορείς των μετάλλων στα ψάρια και γενικότερα τους οργανισμούς που τρέφονται με αυτά (Monsefrad et al. 2012).

Η σειρά τοξικότητας για τα διάφορα ιόντα μετάλλων είναι η εξής:



Μερικές από τις επιδράσεις των βαρέων μετάλλων (κυρίως του Pb, Hg και Cd) στους θαλάσσιους οργανισμούς είναι: νευροφυσιολογικές διαταραχές, αλλοιώσεις των κυττάρων που μπορεί να οδηγήσουν σε μεταλλάξεις, τερατογένεση και καρκινογένεση, επιδράσεις στην ενζυμική και ορμονική δραστηριότητα, στην ενεργητικότητα, σε βασικές λειτουργίες του οργανισμού και στην αναπαραγωγή. Επίσης, έρευνες έχουν δείξει αλλαγές σε συγκεκριμένες συμπεριφορές των ψαριών και κυρίως στην κίνηση και στην αναπνοή (Atchison et al. 1987).

1.1.3. Σίδηρος (Fe)

Ο σίδηρος είναι το σημαντικότερο για τον οργανισμό ιχνοστοιχείο. Είναι συστατικό της αιμοσφαιρίνης (μεταφέρει το οξυγόνο από τους πνεύμονες στους ιστούς) και της μυοσφαιρίνης (αποθηκεύει μικρές ποσότητες οξυγόνου για τις ανάγκες των μυών). Επιπλέον, ο Fe που βρίσκεται στο κυτόχρωμα, συμμετέχει στις μεταβολικές διαδικασίες των μιτοχονδρίων. Η έλλειψη του προκαλεί αναιμία (Αβραμίδου 2012). Ο σίδηρος δεν είναι συνήθως ένας σημαντικός ρύπος των θαλασσών. Τα άλατα του Fe καθιζάνουν ως ένυδρα οξείδια του Fe με μορφή λεπτών σωματιδίων. Μια έντονη απόθεση οξειδίων του Fe, όπως η κόκκινη σκόνη, σχηματίζεται στα στερεά αντικείμενα, περιλαμβάνοντας τα κελύφη των οστρακοειδών. Σωματίδια προσκολλώνται στα αυγά των ψαριών και των καμπιών και μπορεί να φράζουν ευαίσθητες δομές τροφοδοσίας. Τα οξείδια εμφανίζονται ακόμη να καθιζάνουν στα βράγχια των ψαριών καθώς επίσης και μέταλλα που προσροφώνται μαζί με τον Fe (Φυτιάνος 1996).

1.1.4. Μόλυβδος (Pb)

Αν και ο ανόργανος μόλυβδος είναι μετρίως τοξικός για τα υδρόβια φυτά και τα ζώα, οι ενώσεις του οργανικού μολύβδου, ιδιαίτερα εκείνες που χρησιμοποιούνται στη βενζίνη, είναι εξαιρετικά τοξικές για όλες τις μορφές ζωής (Denton et al. 2006). Στην περίοδο των βροχών και στις παράκτιες περιοχές σημειώνεται σημαντική αύξηση μολύβδου στα επιφανειακά νερά, μεγαλύτερη από εκείνη των βαθύτερων

θέσεων και αποδίδεται στον αιθυλιούχο μόλυβδο που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα, ένεκα της μεγάλης κίνησης των αυτοκινήτων (Μαλεφάκης 1999).

Οι φυσικές εκπομπές μολύβδου στην ατμόσφαιρα (ηφαίστεια, πυρκαγιές δασών, σταγονίδια κυμάτων θαλάσσης, σκόνη εδάφους κλπ) συνεισφέρουν σε αρκετά μικρότερο ποσοστό στην ατμοσφαιρική ρύπανση από μόλυβδο (Βαλαβανίδης 2000).

Ο μόλυβδος στους ζωικούς και ανθρώπινους οργανισμούς συσσωρεύεται σε μεγάλες ποσότητες στους ιστούς και το γάλα.

Στο φυτοπλαγκτόν και το ζωοπλαγκτόν, αλλά και σε υδρόβιους οργανισμούς, έχουν διαπιστωθεί συγκεντρώσεις μολύβδου μεγαλύτερες από εκείνες των επιφανειακών νερών (Μαλεφάκης 1999).

Αν και ο μόλυβδος θεωρείται υπεύθυνος για σοβαρές βλάβες στην υγεία του ανθρώπου, σε σύγκριση με άλλα μέταλλα, στη θάλασσα δεν είναι ιδιαίτερα τοξικός. Υψηλές συγκεντρώσεις του μπορούν να συσσωρευτούν από κάποια ζώα χωρίς εμφανή βλάβη (Φυτιάνος 1996).

Αντίθετα στον άνθρωπο, η κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων μολύβδου (κυρίως μέσω τυποποιημένων τροφίμων) μπορεί να προκαλέσει διανοητική καθυστέρηση, μείωση της όρασης, ελάττωση της αιμοσφαιρίνης (αναιμία) και άλλες παθήσεις (Μαλεφάκης 1999).

Τα επίπεδα μολύβδου στην ατμόσφαιρα παρουσιάζουν διαρκή μείωση την τελευταία δεκαετία λόγω της χρήσης αμόλυβδης βενζίνης (Βαβίζος & Μερτζάνης 2003).

1.1.5. Χρώμιο (Cr)

Στις χρωμιούχες ενώσεις το χρώμιο μετέχει ως εξασθενές (Cr^{6+}) είτε ως τρισθενές (Cr^{3+}) και σχηματίζει αντίστοιχα οξυγονούχα υδατοδιαλυτά άλατα τα οποία είναι τοξικά ανάλογα την ανθεκτικότητα των διαφόρων ειδών (Μαλεφάκης 1999).

Το χρώμιο στα νερά προέρχεται από φυσικές πηγές, όπως η αποσάθρωση των συστατικών των πετρωμάτων, τα υγρά κατακρημνίσματα και το ξηρό νέφος της ατμόσφαιρας, και εκπλύσεις του εδάφους. Η συγκέντρωση όμως του χρωμίου στο περιβάλλον αυξάνει και λόγω της βιομηχανικής ανάπτυξης. Η τοπική αύξηση της συγκέντρωσης χρωμίου στα ύδατα (κυρίως στα ποτάμια) προκαλείται από την απόρριψη λυμάτων μεταλλουργικών βιομηχανιών, τη βυρσοδεψία, τις βιομηχανίες χρωμάτων και άλλες χημικές βιομηχανίες.

Το εξασθενές χρώμιο στον αέρα είναι τοξικό και καρκινογόνο για τον άνθρωπο. Στο έδαφος και το νερό το λιγότερο τοξικό ιόν Cr (III) μπορεί να οξειδωθεί προς Cr (VI) (Bielicka et al. 2004).

Το Cr στο θαλασσινό νερό βρίσκεται κυρίως με τη σταθερή μορφή του εξασθενούς ιόντος και έχει παρατηρηθεί ένα μεγάλο εύρος τοξικών δράσεων στους θαλάσσιους οργανισμούς. Σε συγκέντρωση 5,0 mg Cr⁶⁺ / l, προκαλεί ελάττωση της φωτοσύνθεσης του φυτοπλαγκτού κατά 50%. Τα ψάρια παρουσιάζουν σχετική ανθεκτικότητα στο Cr, ενώ μερικά ασπόνδυλα είναι σχετικά ευαίσθητα (Φυτιάνος 1996).

Η τοξικότητα, η κινητικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα του χρωμίου, εξαρτώνται ουσιαστικά από τη χημική μορφή του. Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου συνήθως είναι ιδιαίτερα διαλυτές, κινητικές και βιοδιαθέσιμες σε σύγκριση με τα δυσδιάλυτα τρισθενή είδη του χρωμίου (Bielicka et al. 2004).

Το χρώμιο απορροφάται εύκολα από τους ζωικούς οργανισμούς αλλά αποβάλλεται σε μεγάλο βαθμό με τα περιττώματα και δε συσσωρεύεται στους ιστούς με τη πάροδο του χρόνου (Μαλεφάκης 1999).

1.1.6. Υδράργυρος (Hg)

Ο υδράργυρος είναι ένας «επίμονος» ρύπος με δυνατότητα βιοσυσσώρευσης στα ψάρια, τα ζώα και τον άνθρωπο. Άλατα υδραργύρου και οργανοϋδραργυρικά είναι από τις πιο δηλητηριώδεις ουσίες στο περιβάλλον μας. Ο μηχανισμός και η έκταση της τοξικότητας του υδραργύρου εξαρτάται έντονα από το είδος της ένωσης και την οξειδοαναγωγική κατάσταση του (Tangahu et al. 2011).

Ιχνοστοιχειακές ποσότητες υδραργύρου περιέχονται στα ιζηματογενή εδάφη και στα αποσθρωμένα ορυκτά του υδραργύρου (Μαλεφάκης 1999).

Οι φυσικές εισροές του υδραργύρου προέρχονται από τη διάβρωση των πετρωμάτων και τα αέρια που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα από ηφαιστειακές περιοχές, γεωθερμικά ανοίγματα και άλλα σημεία εξόδου αερίων της γήινης κρούστας (Φυτιάνος 1996).

Ο υδράργυρος έχει το χαμηλότερο σημείο τήξεως (-39°C) όλων των καθαρών μετάλλων και είναι το μόνο καθαρό μέταλλο που βρίσκεται σε υγρή μορφή σε θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο, λόγω των πολλών φυσικών και χημικών πλεονεκτημάτων του, όπως το υψηλό σημείο βρασμού του (357°C) και η εύκολη

εξάτμιση, ο υδράργυρος εξακολουθεί να είναι ένα σημαντικό υλικό σε πολλά βιομηχανικά προϊόντα. Μερικές από τις πιο κοινές πηγές υδραργύρου είναι το οξύ μπαταρίας, όργανα που περιέχουν υδράργυρο (π.χ. ιατρικά όργανα, θερμόμετρα), τα οδοντιατρικά αμαλγάματα, ηλεκτρικός φωτισμός, παρασιτοκτόνα, φαρμακευτικά προϊόντα, οικιακά απορρυπαντικά και καθαριστικά, εργαστηριακές χημικές ουσίες, μελάνια, λιπαντικά έλαια, συσκευές καλωδίωσης και διακόπτες και τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα. Παρόλο που η χρήση του υδραργύρου σε πολλά από τα παραπάνω είδη πλέον περιορίζεται ή απαγορεύεται, εξακολουθούν να υπάρχουν ακόμα σε χρήση κάποια προϊόντα που είχαν παραχθεί στο παρελθόν (Tangahu et al. 2011).

Ο υδράργυρος τείνει να συγκεντρώνεται στα υψηλότερα τροφικά επίπεδα, μια διαδικασία γνωστή ως βιομεγένθυση (Denton et al. 2006).

Υψηλές συγκεντρώσεις υδραργύρου βρίσκονται στα μεγάλα ψάρια, όπως οι τόνοι και οι ξιφίες. Αυτό οφείλεται στη βιοσυσώρευση και τη βιομεγένθυση, καθώς είναι μεγάλα σαρκοφάγα και βρίσκονται στο τέλος της τροφικής αλυσίδας, αλλά και στο γεγονός ότι κολυμπούν συνεχώς με το στόμα ανοιχτό, για να προσλαμβάνουν περισσότερο οξυγόνο μέσω της ροής του νερού. Με αυτό τον τρόπο, γίνεται και μεγαλύτερη πρόσληψη μετάλλων (Φυτιάνος 1996).

Οι κύριες επιδράσεις του υδραργύρου είναι νευρολογικές και νεφρικές διαταραχές, καθώς μπορεί να περάσει εύκολα το φράγμα αίματος-εγκεφάλου, και να επιδράσει στον εγκέφαλο (Tangahu et al. 2011).

Μια περίπτωση δηλητηρίασης από Hg συνέβη στην παράκτια πόλη Minimata στην Ιαπωνία, όπου ένα μέρος του πληθυσμού εξαρτάται μόνο από την αλιεία, με μόνη βιομηχανία ένα εργοστάσιο που παρήγαγε βινυλοχλωρίδιο. Ένα απόβλητο του εργοστασίου που απορριπτόταν στον κόλπο, προκάλεσε δηλητηρίαση από την κατανάλωση ρυπασμένων με Hg ψαριών, με αποτέλεσμα θανάτους και σημαντικές μόνιμες ανικανότητες. Αποδείχθηκε ότι ήταν ένα κλασσικό παράδειγμα δηλητηρίασης με μεθυλο-υδράργυρο, ο οποίος είναι πιο επικίνδυνος στους ανθρώπους απ' ότι ο ανόργανος γιατί δε μπορεί να αποβληθεί (Φυτιάνος 1996).

1.1.7. Κάδμιο (Cd)

Το κάδμιο περιέχεται σε ιχνοστοιχειακές ποσότητες στα υλικά αποσάθρωσης των ορυκτών μαγματικής προέλευσης. Μεγαλύτερες ποσότητες καδμίου περιέχονται στα υδροθερμικής προέλευσης ορυκτά του σιδήρου (Fe) και του ψευδαργύρου (Zn).

Το κάδμιο περιέχεται στα μαλάκια και σε άλλους θαλάσσιους οργανισμούς, αλλά δεν περιέχεται σε ανιχνεύσιμες ποσότητες στα θαλάσσια νερά (Μαλεφάκης 1999).

Χρησιμοποιείται στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση (αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις), στους σταθεροποιητές π.χ. στο PVC, σε μπαταρίες Ni-Cd, σε κράματα, κολλήσεις, καταλύτες, στη χαρακτηριστική, σε χρωστικές ουσίες σε χρώματα και πλαστικά, στο γυαλί, σε κεραμικά και βιοκτόνα (Denton et al. 2006).

Το κάδμιο έχει τη δυνατότητα να βιοσυσσωρεύεται σε ιστούς φυτών και ζώων. Στα ψάρια συσσωρεύεται κυρίως στο ήπαρ και τα νεφρά και η πρόσληψη του γίνεται τόσο με τα βράγχια, όσο και δια μέσου της τροφικής αλυσίδας (Φυτιάνος 1996).

Παρά το γεγονός ότι το κάδμιο συσσωρεύεται στους οργανισμούς, δεν βιομεγενθύνεται στην τροφική αλυσίδα. Οι διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα του καδμίου στους υδρόβιους οργανισμούς, είναι το είδος, το μέγεθος του σώματος, η ηλικία του οργανισμού και η διατροφή (Βαλαβανίδης 2000).

Πολλές έρευνες αποδεικνύουν ότι η συσσώρευση του Cd στα ψάρια εξαρτάται κυρίως από την διατροφή (Kamaruzzaman et al. 2010).

Οι συγκεντρώσεις του Cd που απαιτούνται για να προκαλέσουν τοξικά αποτελέσματα σε ένα εύρος θαλάσσιων οργανισμών είναι γενικά πολύ μεγαλύτερες από αυτές που κανονικά υπάρχουν στο θαλασσινό νερό (Φυτιάνος 1996).

Το κάδμιο θεωρείται ιδιαίτερα τοξικό για την ανθρώπινη υγεία. Χαρακτηριστική περίπτωση χρόνιας δηλητηρίασης από κάδμιο εμφανίστηκε στην Ιαπωνία το 1947 με την ασθένεια "Itai-Itai". Το όνομα αυτό προήλθε, λόγω των θυμάτων που φώναζαν "Itai-Itai" λόγω του βασανιστικού πόνου που υπέστησαν. Αυτή η επίπονη νόσος επιδρούσε ιδιαίτερα στα κόκαλα και στις αρθρώσεις και προκάλεσε 100 θανάτους. Πολύ αργότερα, το 1961, διαπιστώθηκε ότι η αιτία της περιβαλλοντικής αυτής ασθένειας ήταν το κάδμιο το οποίο υπήρχε στα απόβλητα ενός μεταλλείου. Τα απόβλητα ρίχνονταν στα νερά του ποταμού, τα οποία χρησιμοποιούνταν στην ύδρευση των ορυζώνων. Έτσι οι κάτοικοι κατανάλωναν ρύζι που είχε ρυπανθεί με κάδμιο (Μαυρομάτης 2003).

1.1.8. Χαλκός (Cu)

Ο χαλκός βρίσκεται στο έδαφος, στον αέρα και στο νερό λόγω φυσικών διεργασιών π.χ. από ηφαιστειακές εκρήξεις, από την μεταδιδόμενη μέσω ανέμου σκόνη, από δασικές πυρκαγιές, από την αποσυντιθέμενη βλάστηση, τη φυσική διάβρωση του εδάφους κτλ. (Ανδρέου & Κρουσταλα 2010).

Χρησιμοποιείται στην ηλεκτρική βιομηχανία, στα κράματα π.χ. ορείχαλκος, ως χημικός καταλύτης, στα υφαλοχρώματα, και ως συντηρητικό ξύλου (Denton et al. 2006).

Ο χαλκός εισβάλλει στο θαλάσσιο περιβάλλον από τη διάβρωση των πετρωμάτων και από ανθρώπινες δραστηριότητες. Είναι από τα πιο τοξικά μέταλλα για ένα ευρύ φάσμα της θαλάσσιας ζωής. Μια περίπτωση ρύπανσης από χαλκό σε θαλασσινά συνέβη στην Taiwan (Δημοκρατία της Κίνας) το 1986. Παρατηρήθηκε έντονος πράσινος χρωματισμός στρειδιών τόσο σε καλλιέργειες όσο και αυτών που υπήρχαν στις ακτές και αργότερα ο θάνατος τους. Όπως διαπιστώθηκε, ο χαλκός προερχόταν από μια μονάδα ανακύκλωσης. Τα νερά του ποταμού περιείχαν 540-730 $\mu\text{g/l}$ Cu και διαμέσου της τροφικής αλυσίδας κατέληγαν στους οργανισμούς σε πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις (Φυτιάνος 1996).

Σε μια άλλη έρευνα των Dinnell et al (1989), η μέση θανατηφόρος συγκέντρωση χαλκού (συγκεκριμένα διχλωρίδιο του χαλκού) που προκάλεσε το θάνατο στο 50% του πληθυσμού (LC50) στα αυγά του καλαμαριού *Loligo opalescens* μέσα σε 96 ώρες, ήταν 309 $\mu\text{g/l}$ Cu σε αλκαλικό περιβάλλον ($\text{pH}=8.1$).

1.1.9. Ψευδάργυρος (Zn)

Ο ψευδάργυρος συνήθως βρίσκεται στη φύση υπό μορφή θειούχων ορυκτών, ενώ αποτελεί απαραίτητο συστατικό πολλών μεταλλοενζύμων, πρωτεϊνών και της κυτταρικής δομής (Φυτιάνος 1996).

Αν και ο ψευδάργυρος δεν είναι ιδιαίτερα τοξικός, είναι ένας ρυπαντής που τον συναντάμε παντού και μερικές φορές απελευθερώνεται στο υδάτινο περιβάλλον σε σημαντικές ποσότητες (Denton et al. 2006).

Οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου στα νερά σχετίζονται με την πυκνοκατοίκηση και τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Μεγάλες ποσότητες ψευδαργύρου καταλήγουν

στο θαλάσσιο περιβάλλον με βιομηχανικά απόβλητα κυρίως χαλυβουργιών, εργοστασίων επιμεταλλώσεων, παραγωγής χάρτου κλπ. (Φυτιάνος 1996).

Μελέτες σε πειραματόζωα έδειξαν ότι οι υψηλές δόσεις ψευδαργύρου (>480 mg/kg βάρους σώματος/ημέρα) μπορούν να προκαλέσουν αναιμία και μείωση του αιματοκρίτη – λόγω ανταγωνιστικής δράσης με το χαλκό και το σίδηρο – καθώς και μείωση του αριθμού των λευκών αιμοσφαιρίων στο αίμα και μείωση της δραστηριότητας σημαντικών ενζύμων σε διάφορους ιστούς. Κανένα στοιχείο δεν έχει προσδιοριστεί για πρόκληση καρκινογένεσης και τερατογένεσης από Zn σε πειραματόζωα (Ανδρέου & Κρουσταλα 2010).

Οι θαλάσσιοι οργανισμοί παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις της συγκέντρωσης του Zn, που εξαρτώνται από το είδος και την προέλευση τους, ενώ σε ορισμένους οργανισμούς έχει παρατηρηθεί συνεργιστική δράση του Zn με τη θερμοκρασία και την αλατότητα. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε αυξημένη θνησιμότητα, με αύξηση της θερμοκρασίας και ελάττωση της αλατότητας (Φυτιάνος 1996).

1.1.10. Νικέλιο (Ni)

Το νικέλιο είναι μετρίως τοξικό στα περισσότερα είδη υδρόβιων φυτών και είναι ένα από τα λιγότερο τοξικά βαρέα μέταλλα στα ασπόνδυλα και τα ψάρια (Denton et al. 2006).

Η προέλευση και η κατανομή του νικελίου στα επιφανειακά θαλάσσια ιζήματα ελέγχεται από πετρολογικούς λόγους και πιθανότατα να προέρχεται από την αποσάθρωση των υπερβασικών πετρωμάτων (Skordas et al. 2009).

Χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία χάλυβα και άλλων κραμάτων, στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες και ως καταλύτης (Denton et al. 2006).

Η διαλυτότητα των χρησιμοποιούμενων ενώσεων νικελίου, επηρεάζει την ατμοσφαιρική συγκέντρωση νικελίου. Έχει τοξικές επιδράσεις στο δέρμα, τους οφθαλμούς, το αναπνευστικό, τη μύτη, το ήπαρ και τους νεφρούς, ενώ στους εργαζόμενους στη βιομηχανία νικελίου, η έκθεση σε ενώσεις νικελίου χαμηλής διαλυτότητας μπορεί να προκαλέσει νεοπλασία στους πνεύμονες και στην κοιλότητα της μύτης (Σιχλετίδης 1995).

Επίσης, το νικέλιο ονομάζεται το μέταλλο της κατάθλιψης και της αυτοκτονίας, καθώς συνδέεται με αυτά τα συναισθήματα και τα συμπτώματα. Πρόκειται για ένα ιδιαίτερα θανατηφόρο τοξικό μέταλλο (Sunderan & Oskarsson 1991).

1.1.11. Μαγγάνιο (Mn)

Το μαγγάνιο χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία κυρίως κραμάτων χάλυβα, σε μπαταρίες ξηρού τύπου, στη χημική βιομηχανία, π.χ. υπερμαγγανικό, γυαλί και κεραμικά χρώματα (Denton et al. 2006).

Το μαγγάνιο (Mn) είναι ένα φυσικό συστατικό του φλοιού της γης. Μετά τον σίδηρο, το μαγγάνιο είναι το δεύτερο σε αφθονία βαρύ μέταλλο. Σε αντίθεση με τον μόλυβδο (Pb^{2+}), του οποίου ο βιολογικός ρόλος δεν είναι γνωστός, το μαγγάνιο αποτελεί ουσιαστικό στοιχείο της ανθρώπινης διατροφής και έχει πολλές ευεργετικές ιδιότητες στην φυσιολογία του ανθρώπου.

Ωστόσο, τα αυξημένα επίπεδα Mn μπορεί να προκαλέσουν νευροτοξικότητα. Συγκεκριμένα, οι εργαζόμενοι που εκτίθενται σε υψηλά επίπεδα αερομεταφερόμενου Mn διατρέχουν αυξημένο κίνδυνο ανάπτυξης της νόσου του Πάρκινσον, ενώ έχουν παρατηρηθεί και δυσμενείς επιπτώσεις σε παιδιά, από υψηλές συγκεντρώσεις Mn στο πόσιμο νερό (Neal & Guilarte 2012).

1.1.12. Αρσενικό (As)

Το αρσενικό χρησιμοποιείται ως συστατικό των φυτοφαρμάκων, ως συντηρητικό ξύλου, στα κράματα, τα φάρμακα, το γυαλί και σμάλτα. (Denton et al. 2006).

Είναι ένα από τα πιο επικίνδυνα μεταλλοειδή που βρίσκονται στο περιβάλλον και είναι εμφανώς τοξικό για τον άνθρωπο και άλλους ζωικούς οργανισμούς (Tangahu et al. 2011).

Περιέχεται σε όλους τους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς σε ανόργανη και οργανική μορφή. Ανάλογα με την περιεχόμενη ποσότητα στους ιστούς, άλλοτε είναι τοξικό και άλλοτε όχι. Η τοξικότητα του εξαρτάται από τη χημική μορφή του. Τα ανόργανα οξείδια του αρσενικού είναι περισσότερο τοξικά των οργανικών χημικών ενώσεων (Μαλεφάκης 1999).

Το αρσενικό είναι άοσμο και άγευστο. Οι οργανικές ενώσεις αρσενικού χρησιμοποιούνται ως παρασιτοκτόνα, κυρίως σε φυτά βαμβακιού (Tangahu et al. 2011). Επίσης εκπέμπεται κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων. Ένα αυτοκίνητο εκπέμπει μικρές ποσότητες Hg, Sb και As σε σύντομο χρονικό διάστημα, αλλά μεγάλες ποσότητες σε μακροπρόθεσμη βάση, προκαλώντας χρόνια ρύπανση στο περιβάλλον. Αυτά τα τρία στοιχεία είναι ιδιαίτερα τοξικά και έχουν σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον, έτσι η παρακολούθησή τους είναι απαραίτητη (Ozaki et al. 2004).

Το κέλυφος της γαρίδας προσροφά μεγάλες συγκεντρώσεις μετάλλων. Ένα από τα βασικά συστατικά του κελύφους είναι η χιτίνη, που αποτελεί 16-20% του ακατέργαστου κελύφους, και είναι ένα πολύ καλό προσροφητικό, τόσο που οι Rahman et al. 2012, μελέτησαν τη χρήση του κελύφους γαρίδας, χωρίς καμία χημική προεπεξεργασία, ως εναλλακτικό προσροφητικό για την αφαίρεση του αρσενικού από τα υπόγεια ύδατα του Bangladesh.

Οι μέσες συγκεντρώσεις του αρσενικού σε ψάρια και τα οστρακοειδή είναι συνήθως μεγαλύτερες από 5 mg / kg (Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, 1982) και μεμονωμένα δείγματα, ειδικά ιζηματοφάγων ειδών όπως η γλώσσα (*Pleuronectes platessa*) και το λευκό κρέας καβουριών (*Cancer pagurus*), κάποιες φορές υπερβαίνουν τα 30 mg / kg. Τα δισκία και οι σκόνες που παρασκευάζεται από φύκια έχουν βρεθεί να περιέχουν έως και 50 mg / kg αρσενικού (Walkiw & Douglas 1975).

Τα θαλασσινά συνεισφέρουν σημαντικές ποσότητες αρσενικού στη διατροφή του ανθρώπου. Οι άνθρωποι που καταναλώνουν τακτικά βενθικά ψάρια και οστρακοειδή, μπορεί να έχουν ημερήσια πρόσληψη αρσενικού μεγαλύτερη από 1 mg (Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, 1982). Ωστόσο, το αρσενικό στα τρόφιμα βρίσκεται κυρίως σε λιγότερο επιβλαβείς οργανικές μορφές αντί των πιο επικίνδυνων ανόργανων μορφών του.

Οι Fukui et al 1981, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι πάνω από το 90% του αρσενικού που περιέχεται στις γαρίδες είναι οργανικά δεσμευμένο, ενδεχομένως ως αρσено-ολιγοπεπτίδιο.

Σύμφωνα με έρευνα του Πανεπιστημίου του Ιλινόι, δεν πρέπει να καταναλώνουμε γαρίδες σε συνδυασμό με βιταμίνη C. Οι υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού που περιέχονται στις γαρίδες, μπορεί να μην είναι τοξικές για τον ανθρώπινο οργανισμό,

αλλά σε συνδυασμό με τη βιταμίνη C, μπορεί να μετατραπούν σε εξαιρετικά τοξικό "τρισθενές αρσενικό". Με άλλα λόγια, με τη λήψη βιταμίνης C, λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση κατά την οποία τα αρχικά μη-τοξικά στοιχεία μετατρέπονται σε τοξικά, προκαλώντας οξεία δηλητηρίαση, ακόμη και θάνατο.

1.1.13. Χρήση υδρόβιων οργανισμών ως βιοδείκτες

Οι υδρόβιοι οργανισμοί αποτελούν ιδανική περίπτωση για την μελέτη αφενός της συσσώρευσης χημικών ουσιών – συμπεριλαμβανομένων των βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών - σε σχέση με τις αναλύσεις σε αβιοτικά δείγματα (όπως το νερό από διάφορα υδάτινα οικοσυστήματα) και αφετέρου για την άμεση αξιολόγηση του κινδύνου πρόκλησης τροφικής δηλητηρίασης στον άνθρωπο. Αυτό οφείλεται στο ότι αφενός τα βαρέα μέταλλα και οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις βρίσκονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε αυτούς τους οργανισμούς σε σχέση με το νερό, της τάξης των 10^3 - 10^6 καθιστώντας την ανάλυση ευκολότερη και αφετέρου οι αναλύσεις των οργανισμών, μετρούν την διαθεσιμότητα του ρύπου που είναι πιο σημαντική για τις βιολογικές επιδράσεις (Ανδρέου & Κρουσταλα 2010).

Όπως αναφέρει ο Komarnicki 2005, η ευαισθησία των καρκινοειδών στα βαρέα μέταλλα και συγκεκριμένα η σημασία της γαρίδας ως βιοδείκτης για την παρακολούθηση της ρύπανσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος έχει επισημανθεί από πολλούς ερευνητές.

Σύμφωνα με πολλούς ερευνητές, κάποια οστρακόδερμα λόγω της κινητικότητας τους, δεν είναι αντιπροσωπευτικοί δείκτες ρύπανσης των υδάτινων, αλλά η τακτική κατανάλωσή τους από τον άνθρωπο καθιστά απολύτως απαραίτητη την παρακολούθηση διαφόρων οργάνων τους (Mitra et al 2012).

Ως περιβαλλοντικοί δείκτες για τη ρύπανση των υδάτων χρησιμοποιούνται κυρίως το συκώτι, τα βράγχια και το στομάχι των ψαριών, ενώ η σάρκα ελέγχεται επειδή είναι το τμήμα που καταναλώνεται από τον άνθρωπο (Kamaruzzaman et al. 2010).

1.2. *Parapenaeus longirostris* - Βιολογικά χαρακτηριστικά

Ο οργανισμός δείκτης που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία, είναι η γαρίδα του Παγασητικού Κόλπου *Parapenaeus longirostris*.

Η γαρίδα *Parapenaeus longirostris* είναι ένα από τα πιο σημαντικά εμπορικά είδη στην αλιεία με τράτα βυθού στον Ατλαντικό και τη Μεσόγειο και αλιεύεται ως είδος στόχος αλλά και ως παρεμπύπτον αλίευμα (Sobrino et al. 2005).

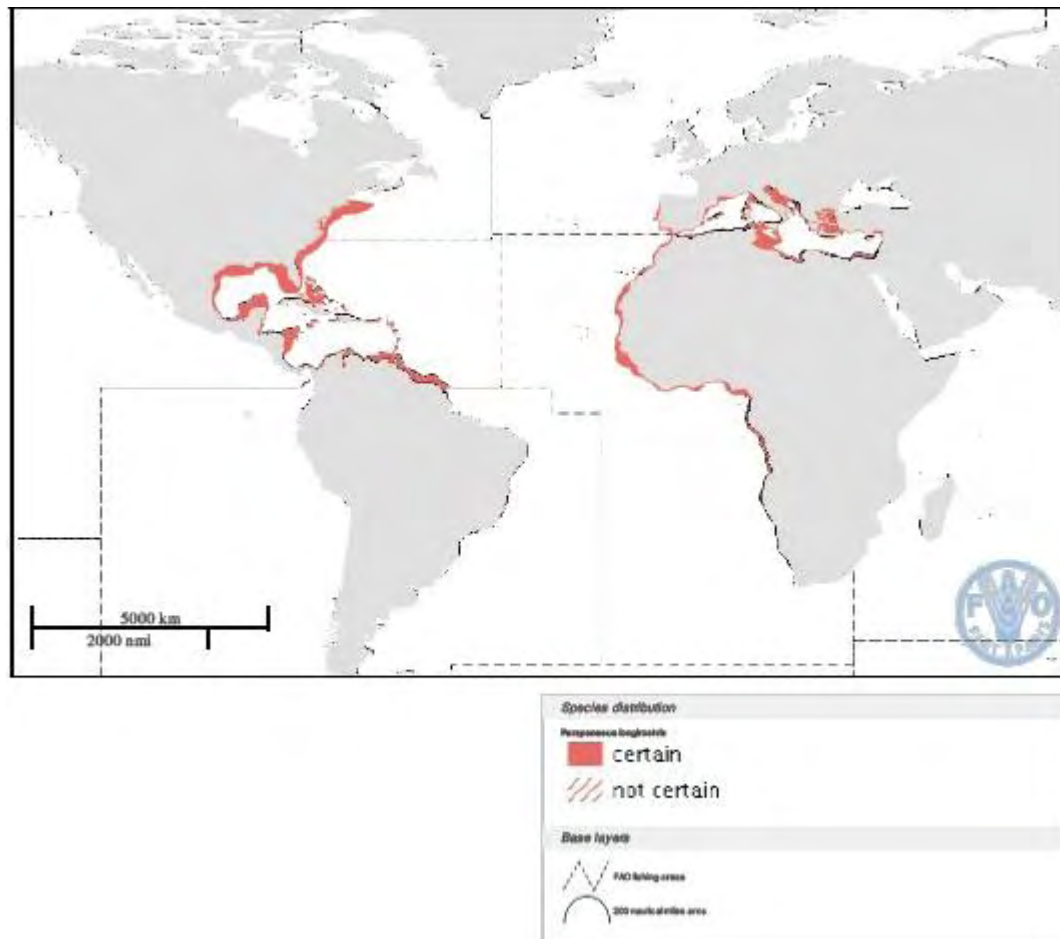
Πίνακας 1.1.: Συστηματική ταξινόμηση της γαρίδας *Parapenaeus longirostris* (Lucas, 1846)

Βασίλειο:	Ζώα (Animalia)
Φύλο:	Αρθρόποδα (Arthropoda)
Ομοταξία:	Καρκινοειδή (Crustacea)
Συνομοταξία:	Μαλακόστρακα (Malacostraca)
Τάξη:	Δεκάποδα (Decapoda)
Υποτάξη:	Κολυμβητικά (Pleocyemata)
Ανθυποτάξη:	Μακρόουρα
Οικογένεια:	Penaeidae
Γένος:	<i>Parapenaeus</i>
Είδος:	<i>Parapenaeus longirostris</i> (Lucas, 1846)



Εικόνα 1.1.: Η γαρίδα *Parapenaeus longirostris* (Lucas, 1846)

Η γαρίδα *Parapenaeus longirostris* (Lucas, 1846) κατοικεί σε αφθονία στον Ανατολικό Ατλαντικό, από την Πορτογαλία στην Αγκόλα, καθώς και τη Μεσόγειο Θάλασσα (Sobrino and García 2007).



Εικόνα 1.2.: Γεωγραφική κατανομή της γαρίδας *Parapenaeus longirostris* (Lucas, 1846)
Πηγή: FAO Species Catalogue 1980

Στη Μεσόγειο, το είδος κατοικεί σε αμμώδεις – λασπώδεις πυθμένες και η βαθυμετρική κατανομή του κυμαίνεται μεταξύ 20 και 750 μέτρων (Tom et al. 1988). Ωστόσο, το κύριο στρώμα κατανομής κυμαίνεται μεταξύ 100 και 400 μέτρων (Kapiris 2004).

Το είδος χαρακτηρίζεται από ένα διαφορετικό μοτίβο ανάπτυξης, με τα θηλυκά να φτάνουν σε μεγαλύτερο μέγεθος, και έχει κύκλο ζωής δύο έως τρία έτη. Τα άτομα φθάνουν σε γεννητική ωρίμανση σε 8 έως 10 μήνες, σε διάφορα μεγέθη, ανάλογα την

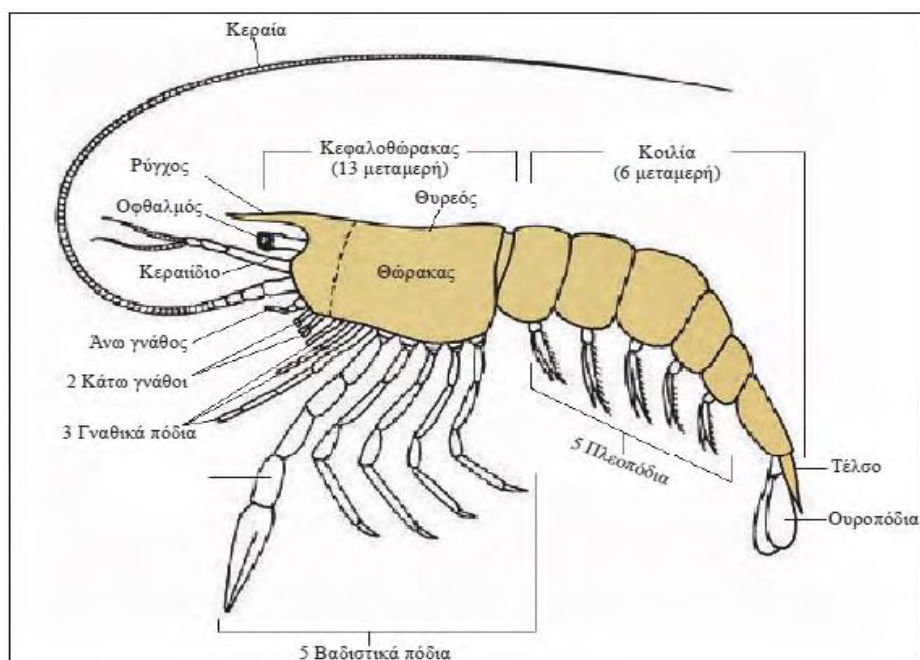
περιοχή (μήκος κεφαλοθώρακα 20 έως 28 χιλιοστά, στα θηλυκά) και έχουν μέση γονιμότητα 90.000 αυγά (Sobrino et al. 2005).

Παρά τη βιολογική σημασία του είδους, πολύ λίγες έρευνες έχουν διεξαχθεί σχετικά με τις διατροφικές του συνήθειες στην δυτική και κεντρική Μεσόγειο.

Η γαρίδα *Parapenaeus longirostris* εμφανίζει μια άκρως διαφοροποιημένη διατροφή, καταναλώνοντας ένα ευρύ φάσμα θηραμάτων. Θεωρείται ως ένας ενεργός θηρευτής για βαθυπελαγικά, βενθικά και ενδοβενθικά θηράματα, κυρίως πολυχαίτων (Kapiris 2004).

Κατά τη φάση κυνηγιού η *P. longirostris* τρέφεται με μικρά ψάρια, κεφαλόποδα και μαλακόστρακα, ενώ σε φάση σκαψίματος αναζητά θηράματα στη λάσπη, όπως πολύχαιτους, δίθυρα μαλάκια, εχινόδερμα και κυρίως τρηματοφόρα (Relini 1973).

Το σώμα της γαρίδας περιβάλλεται από ένα λεπτό εξωτερικό περίβλημα και χωρίζεται σε δύο τμήματα: τον κεφαλοθώρακα και την κοιλιά. Έχουν ένα εξέχον ρύγχος και η κεφαλή φέρει ένα ζεύγος κεραίες, ένα ζεύγος κεραϊδία, ένα ζεύγος από σιαγόνες και δύο ζεύγη από κάτω γνάθους. Ο θώρακας έχει τρία ζεύγη γναθικών ποδιών και πέντε ζεύγη βαδιστικών ποδιών. Τα πρώτα πέντε κοιλιακά τμήματα φέρουν πλεοπόδια και το έκτο τμήμα καταλήγει σε μια ουρά που αποτελείται από το τέλος και ένα ζεύγος ουροπόδια (Costa et al. 2003).



Σχήμα 1.1.: Βασικό σωματικό πρότυπο των Μαλακόστρακων καρκινοειδών. (Κουμουνδούρος 2011)

Το αναπαραγωγικό σύστημα αποτελείται από τις γονάδες (όρχεις ή ωοθήκες) και τον αναπαραγωγικό αγωγό (σπερματαγωγός ή ωαγωγός), ο οποίος εκβάλλει στο γεννητικό πόρο (Κουμουνδούρος 2011).

Ο γεννητικός πόρος εντοπίζεται στο πρώτο κοιλιακό πλεοπόδιο στα αρσενικά και μεταξύ του τέταρτου και πέμπτου ζεύγους βαδιστικών ποδιών στα θηλυκά (Costa et al. 2003).

2. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι:

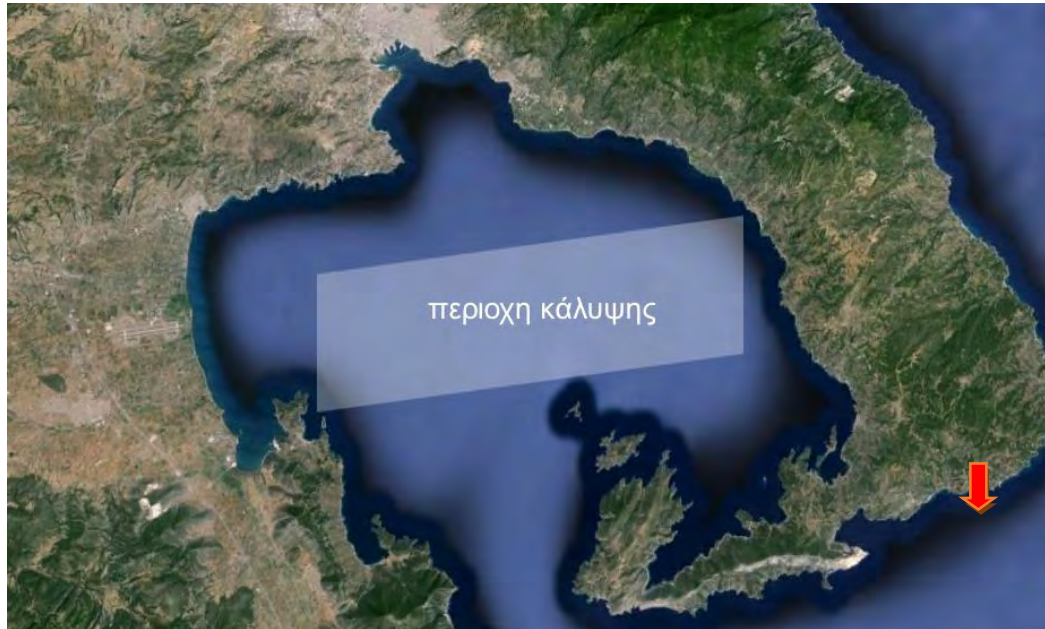
1. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των σημαντικότερων βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών σε δείγματα γαρίδας *Parapenaeus longirostris*, που έχουν αλιευτεί σε πέντε διαφορετικές καλάδες εντός του Παγασητικού Κόλπου (Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας), και η σύγκριση των συγκεντρώσεων με δείγματα του ιδίου είδους, αλιευμένα εκτός Παγασητικού Κόλπου, από την περιοχή του Πλατανιά (δείγμα αναφοράς).
2. Η διαπίστωση υπέρβασης ή μη, των τιμών των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων, σε σχέση με τις προδιαγραφές και τις συστάσεις των Ευρωπαϊκών και Διεθνών Οργανισμών.
3. Η σχέση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των ατόμων (βάρος, μήκος κεφαλοθώρακα) και το φύλο τους.
4. Η μελέτη της μεταβολής των συγκεντρώσεων των μετάλλων ανά τοποθεσία – περιοχή αλίευσης.
5. Η μελέτη της κατανομής των μετάλλων και ιδιαίτερα του αρσενικού και μολύβδου, στα διάφορα τμήματα της γαρίδας (κεφαλοθώρακα, κοιλία, κελύφη κλπ) στα δύο φύλα.

Ο στόχος της εργασίας ήταν να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με :

1. Την διαπίστωση επίδρασης των όποιων περιβαλλοντικών πιέσεων δέχεται ο Παγασητικός Κόλπος στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στις γαρίδες και αν τελικά επηρεάζεται η καταλληλότητα των ειδών για ανθρώπινη κατανάλωση.
2. Την διατύπωση πρότασης προς την Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων σχετικά με τις δυνατότητες προφύλαξης του καταναλωτή ως προς τα βρώσιμα τμήματα των γαρίδων που εμφανίζουν χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης τοξικών μετάλλων σε σχέση με τα υπόλοιπα.

3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1. Περιοχή μελέτης



Εικόνα 3.1.: Περιοχή μελέτης (Περιοχή κάλυψης Παγασητικού Κόλπου) και σημείο αναφοράς (Πλατανιά)



Εικόνα 3.2.: Περιοχή μελέτης – Σημεία έναρξης και λήξης των 5 καλάδων.

Στις Εικόνες 3.1. και 3.2. αποτυπώνεται η περιοχή κάλυψης του Παγασητικού Κόλπου και τα σημεία έναρξης και λήξης της κάθε καλάδας. Η περιοχή μελέτης είναι μία εγκάρσια τομή του Κόλπου, που καλύπτει ένα αντιπροσωπευτικό τμήμα αυτού.

Οι γαρίδες αλιεύτηκαν από 5 καλάδες στον Παγασητικό κόλπο, από τις περιοχές Αμαλιάπολη, Μηλίνα, και κεντρικά του Κόλπου, για λογαριασμό του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, ενώ συμπληρωματικά δείγματα ελήφθησαν και εκτός του Παγασητικού κόλπου από την περιοχή του Πλατανιά (Αιγαίο), τα οποία αποτέλεσαν τον μάρτυρα (δείγματα αναφοράς).

3.2. Δειγματοληψία

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν σε πέντε σημεία του Παγασητικού Κόλπου με μηχανότρατα, ακολουθώντας τη συνήθη αλιευτική πρακτική. Η μηχανότρατα ανήκει στην κατηγορία των δυναμικών εργαλείων και θεωρείται το πιο αποδοτικό συρόμενο αλιευτικό εργαλείο. Το μηχανοκίνητο σκάφος σύρει ένα μεγάλο δίχτυ, την τράτα, που έχει τη μορφή κωνικού σάκου. Αυτός σύρεται από δύο συρματόσχοινα δεμένα σε δύο πλάκες, τους υδραετούς (πόρτες) που ακουμπούν στον πυθμένα και κρατούν το δίχτυ ανοιχτό.

Πίνακας 3.1.: Σημεία δειγματοληψίας – Στοιχεία καλάδων

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΛΑΔΩΝ (ΙΟΥΝΙΟΣ 2011)

ΚΑΛΑΔΑ No	ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ	ΣΥΝΤΕΤΑΓΜΕΝΕΣ		ΗΜΕΡΟΜ.	ΩΡΑ ΕΝΑΡΞΗΣ	ΜΕΣΟ ΒΑΘΟΣ m	Μ. ΤΑΧ. Knots	ΔΙΑΔΡΟΜΗ ν.μ.	Περιοχή κάλυψης (m ²) x 10 ³	ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ (ΣΕ ΜΟΙΡΕΣ)
		ΑΡΧΗ	ΤΕΛΟΣ							
1	ΑΜΑΛΙΑΠΟΛΗ	39,17990	22,91823	13/6/2011	11:37	63	2,7	0,9	18	167
		39,16533	22,92283							
2	ΚΕΝΤΡΙΚΑ	39,20327	23,01322	13/6/2011	13:40	88	2,9	1,6	30	347
		39,22855	23,00543							
3	ΜΗΛΙΝΑ	39,21917	23,15017	13/6/2011	15:50	93	2,8	1,8	36	349
		39,24933	23,14283							
4	ΑΜΑΛΙΑΠΟΛΗ	39,21617	22,92033	14/6/2011	9:05	62	2,8	3,2	62	172
		39,1635	22,92967							
5	ΚΕΝΤΡΙΚΑ	39,20337	23,01942	14/6/2011	10:26	90	2,8	2,1	40	357
		39,23758	23,01683							

Στοιχεία αλιευτικού σκάφους – τράτα θυτού «ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ – ΑΝΕΣΤΗΣ»

Τεντωμένο άνοιγμα ματιού (stretched length) 43 mm

Το οριζόντιο άνοιγμα του εργαλείου ήταν 10,5 m

Μήκος σκάφους: 25 m

Ιπποδύναμη 275 HP

3.3. Επεξεργασία δειγμάτων

Από κάθε καλάδα ελήφθησαν έξι άτομα, τρία από κάθε φύλο, διαφορετικού μεγέθους, δηλαδή συνολικά 30 άτομα (15 αρσενικά και 15 θηλυκά) από όλες τις καλάδες. Στα δείγματα, προκειμένου να χαρακτηριστούν, έγιναν οι ακόλουθες μετρήσεις:

Α ΣΕΙΡΑ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΤΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

1. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΚΑΛΑΔΑΣ

Τα δείγματα ήταν προταξινομημένα ανά παρτίδα αλίευσης (καλάδα), εντός ξεχωριστών πλαστικών σακουλών.

2. ΦΥΛΛΟ

Η διάκριση του φύλλου έγινε με βάση τα μορφολογικά σωματικά χαρακτηριστικά των δύο φύλλων.



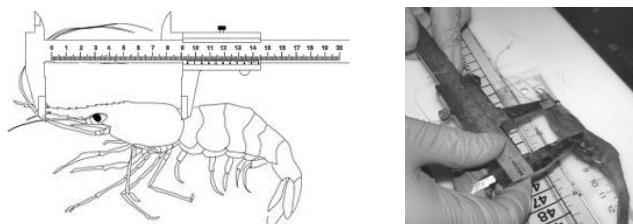
A) Θηλυκό

B) Αρσενικό

Εικόνα 3.3.: Διάκριση του φύλου βάση μορφολογικών χαρακτηριστικών

3. ΜΗΚΟΣ ΚΕΦΑΛΟΘΩΡΑΚΑ

Το μήκος του κεφαλοθώρακα μετρήθηκε δια παχυμέτρου με ακρίβεια $\pm 0,2\%$



Εικόνα 3.4.: Μέτρηση μήκους κεφαλοθώρακα

4. ΒΑΡΟΣ ΑΤΟΜΩΝ

Το βάρος μετρήθηκε στα αποψυγμένα άτομα, με ζυγό ακρίβειας $\pm 0,005$ g



Εικόνα 3.5.: Μέτρηση βάρους σε ζυγό ακριβείας

5. ΥΓΡΑΣΙΑ

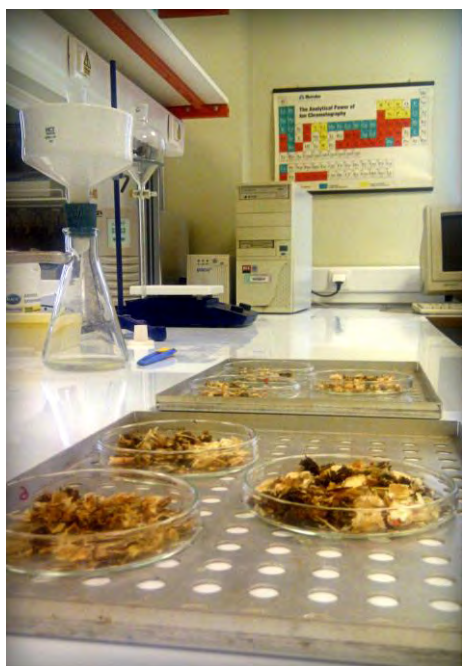
Η υγρασία μετρήθηκε με σκοπό την αναγωγή των τιμών των αποτελεσμάτων επί ξηρού βάρους δείγματος, προκειμένου να έχουμε απόλυτα μεγέθη και κατά συνέπεια συγκρίσιμα αποτελέσματα (ειδικά στη συγκεκριμένη περίπτωση όπου τα δείγματα ήταν κατεψυγμένα και η απόψυξη τους πριν την κατεργασία τους, δε μπορεί σε καμία περίπτωση να οδηγήσει στο κατά την αλίευση και πριν την κατάψυξη αρχικό βάρος επί νωπού προϊόντος).

Ο προσδιορισμός της υγρασίας έγινε με βάση την προτεινόμενη από την CEC (Commission of European Communities) μέθοδο ISOR 1442 (EEC 1979). Η περιεχόμενη υγρασία μετρήθηκε τρεις φορές για κάθε δείγμα (3 επαναλήψεις).

Περίπου 5g δείγματος ζυγίστηκαν με ακρίβεια σε αναλυτικό ζυγό σε τρυβλίο Petri, στο οποίο προηγουμένως είχαν τοποθετηθεί και με ακρίβεια ζυγιστεί 10 g άμμου καθώς και ένα υάλινο ραβδάκι. Το μίγμα άμμου και αλιεύματος αναμείχθηκε καλά με το ραβδάκι, έτσι ώστε η άμμος να απλωθεί ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια του τρυβλίου. Στη συνέχεια, τα τρυβλία τοποθετήθηκαν σε φούρνο με αέρα στους $100\pm 2^{\circ}\text{C}$ και παρέμειναν εκεί για τουλάχιστον 24 ώρες, μέχρι δηλαδή την απόκτηση σταθερού βάρους. Μετά το πέρας των 24 ωρών τα τρυβλία μεταφέρθηκαν σε ξηραντήριο, για να κρυώσουν χωρίς να μεταβληθεί η υγρασία τους. Ακολούθησε η ακριβής ζύγισή τους σε ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων.

Η περιεκτικότητα σε υγρασία υπολογίστηκε με τη βοήθεια του παρακάτω τύπου:

$$\% \text{Υγρασία} = [(\text{Αρχικό βάρος} - \text{τελικό βάρος}) / (\text{Βάρος δείγματος})] \times (100)$$



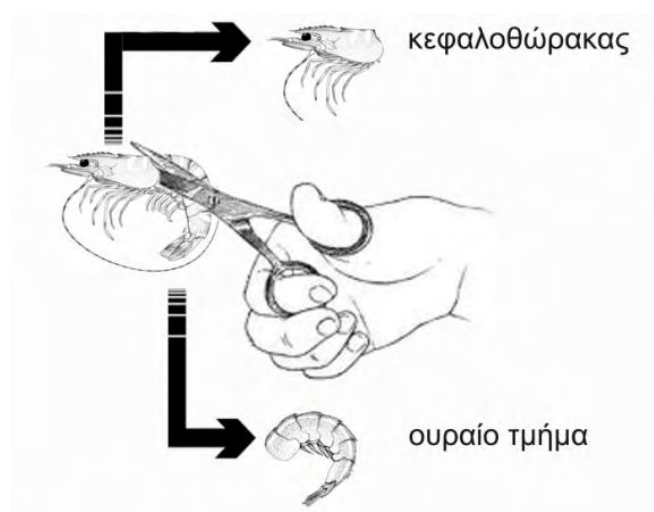
Εικόνα 3.6.: Προετοιμασία δειγμάτων για προσδιορισμό υγρασίας – τοποθέτηση σε φούρνο με αέρα στους $100\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Β ΣΕΙΡΑ ΟΜΑΔΟΠΟΙΗΜΕΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Για κάθε φύλο ξεχωριστά, ελήφθη από κάθε καλάδα, ίδιος αριθμός ατόμων, ιδίου μεγέθους.

Το κάθε δείγμα, προκειμένου να διασφαλιστεί το κριτήριο της αντιπροσωπευτικότητας και να μειωθεί η αβεβαιότητα όσον αφορά την ακρίβεια (precision) των προσδιορισμών, αποτελούνταν από συνενωμένα αντίστοιχα τμήματα (sample portions) διαφορετικών ατόμων της ίδιας κατηγορίας, ώστε να αποτελέσουν ένα σύνθετο δείγμα για κάθε κατηγορία.

Τα άτομα διαιρέθηκαν σε κεφαλοθώρακα και ουραίο τμήμα και συνενώθηκαν ανά φύλο και τμήμα σώματος (που αντιστοιχεί σε φαιά και λευκή σάρκα).



Σχήμα 3.1 : Διαίρεση τμημάτων σε σώμα γαρίδας

Έτσι προέκυψαν τέσσερα σύνθετα (από όλες τις καλάδες) δείγματα:

1. Κεφαλοθώρακες αρσενικών
2. Κεφαλοθώρακες θηλυκών
3. Ουραίο τμήμα αρσενικών
4. Ουραίο τμήμα θηλυκών



Σχήμα 3.2 : Τρόπος ομαδοποίησης σύνθετων δειγμάτων

Γ. ΣΕΙΡΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΛΙΕΥΣΗΣ ΕΚΤΟΣ ΠΑΓΑΣΗΤΙΚΟΥ ΚΟΛΠΟΥ

Ως δείγμα αναφοράς (μάρτυρα), προμηθευτήκαμε 1 kg νωπές γαρίδες, από ιχθυέμπορο της περιοχής, οι οποίες είχαν αλιευθεί την ίδια ημέρα από την περιοχή του Πλατανιά (εκτός Παγασητικού Κόλπου).

Από το σύνολο του πληθυσμού έγινε διαλογή θηλυκών και αρσενικών ατόμων. Δέκα δείγματα μέσου μεγέθους από κάθε φύλλο, απετέλεσαν τα δείγματα 1 και 2 αναφοράς των εκτός Παγασητικού Κόλπου ειδών.

Από τα θηλυκά είδη, επιλέχθηκαν 3-4 άτομα με γεμάτο πεπτικό σωλήνα και άλλα τόσα με κενό, που απετέλεσαν τα δείγματα 3 και 4 «φαγωμένων» και «νηστικών» ατόμων (Εικόνες 3.7. και 3.8.), προκειμένου να διαπιστώσουμε αν η πρόσληψη τροφής έχει άμεση επίδραση στη συγκέντρωση μετάλλων στο σώμα της γαρίδας.



Εικόνα 3.7.: Διαχωρισμός φαγωμένων και νηστικών γαρίδων *P. Longirostris*: Αριστερά φαγωμένες, δεξιά νηστικές.



Εικόνα 3.8.: Φαγωμένες και νηστικές γαρίδες *P. Longirostris*: γεμάτος και κενός πεπτικός σωλήνας.

Τέλος, από δέκα αρσενικά άτομα, αφαιρέθηκε ο κεφαλοθώρακας από την κοιλία και διαχωρίστηκε η λευκή σάρκα της κοιλίας από το κέλυφος αυτής (Εικόνα 3.9.)

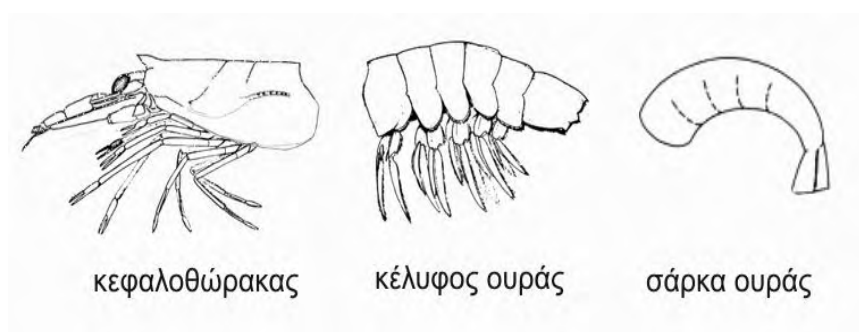


A) Λευκή σάρκα ουράς (εδώδιμο τμήμα)



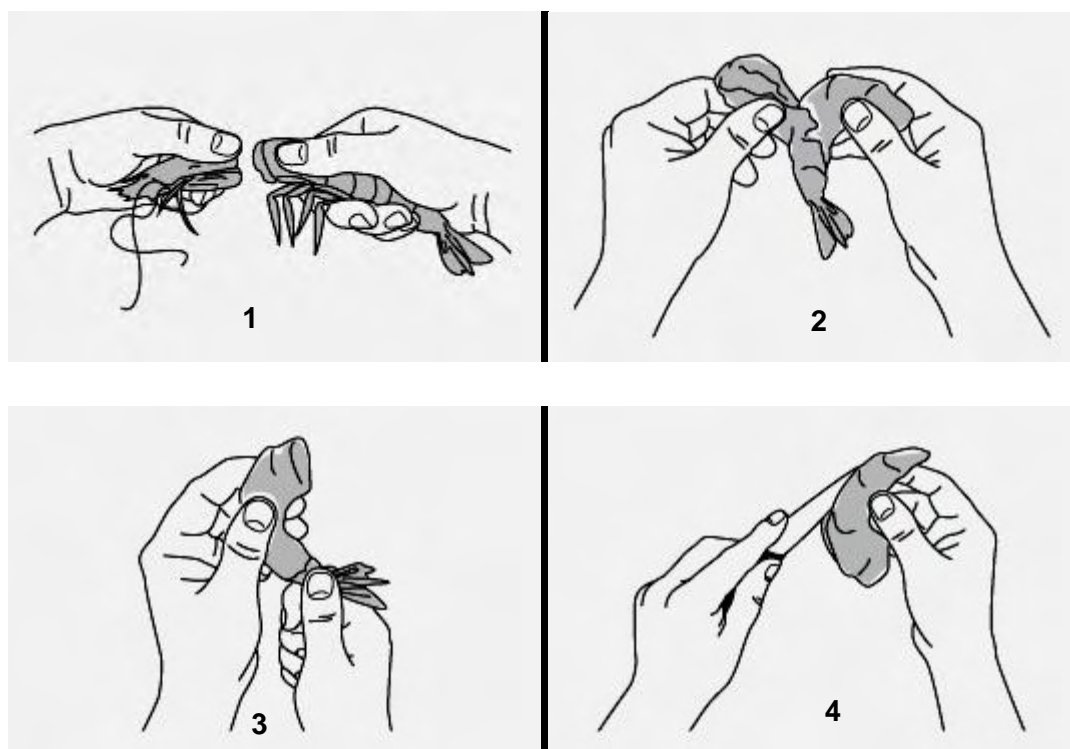
B) Κελύφη ουράς

Εικόνα 3.9.: Διαχωρισμός λευκής σάρκας κοιλίας (ουράς) από τα κελύφη.



Σχήμα 3.3.: Διαχωρισμός σώματος σε τρία επιμέρους τμήματα (κεφαλοθώρακας, λευκή βρώσιμη σάρκα κοιλίας και κέλυφος ουράς)

Τα επιμέρους τμήματα συνενώθηκαν σε τρία σύνθετα (composite) δείγματα (5, 6 και 7) κεφαλοθώρακα, λευκής βρώσιμης σάρκας κοιλίας και κελυφών.



Σχήμα 3.4.: Διαδικασία καθαρισμού γαρίδων. 1) Αποκοπή κεφαλοθώρακα, 2) αφαίρεση κελύφους από σάρκα κοιλίας, 3) Αποκοπή τέλους και ουροπόδων, 4) αφαίρεση πεπτικού σωλήνα.

Το ποσοστό της εδώδιμης σάρκας των γαρίδων, βρέθηκε όπως αναμενόταν (Arino et al., 2003), να είναι της τάξης του 70 - 75%.

3.4. Μέθοδοι προσδιορισμού βαρέων μετάλλων

3.4.2. Χώνευση δειγμάτων ιστών ψαριών και θαλασσινών οργανισμών για ανάλυση μετάλλων με AAS.

Τα δείγματα ξηραίνονται στους 65°C μέχρι σταθερού βάρους και ομογενοποιούνται (Εικόνα 3.9.)

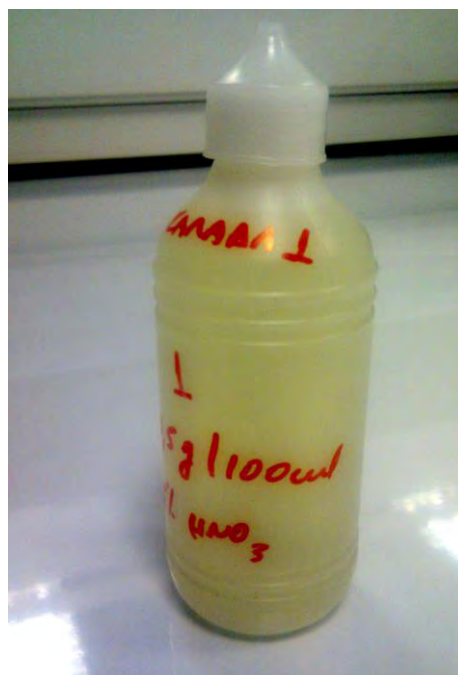
Μέθοδος υγρής χώνευσης

Ζυγίζονται 0.50 g δείγματος σε σωληνάρια χώνευσης και προστίθενται 5.0 mL π. HNO_3 , 2.0 mL υπεροξειδίου του υδρογόνου 30% και 1.0 mL νερού.

Τα σωληνάρια πωματίζονται και τοποθετούνται στον αντιδραστήρα χώνευσης, στους 150°C για 2 ώρες. Μετά την διαδικασία χώνευσης και την ψύξη των σωληναρίων, το περιεχόμενο μεταφέρεται ποσοτικά σε ογκομετρικές φιάλες των 100 ml και ο όγκος συμπληρώνεται με απεσταγμένο νερό (Khalifa et al. 2010).



A) Ομογενοποιημένο δείγμα



B) Χωνευμένο δείγμα

Εικόνα 3.10.: Στάδια διαδικασίας χώνευσης: A) Ομογενοποιημένο δείγμα B) Χωνευμένο δείγμα

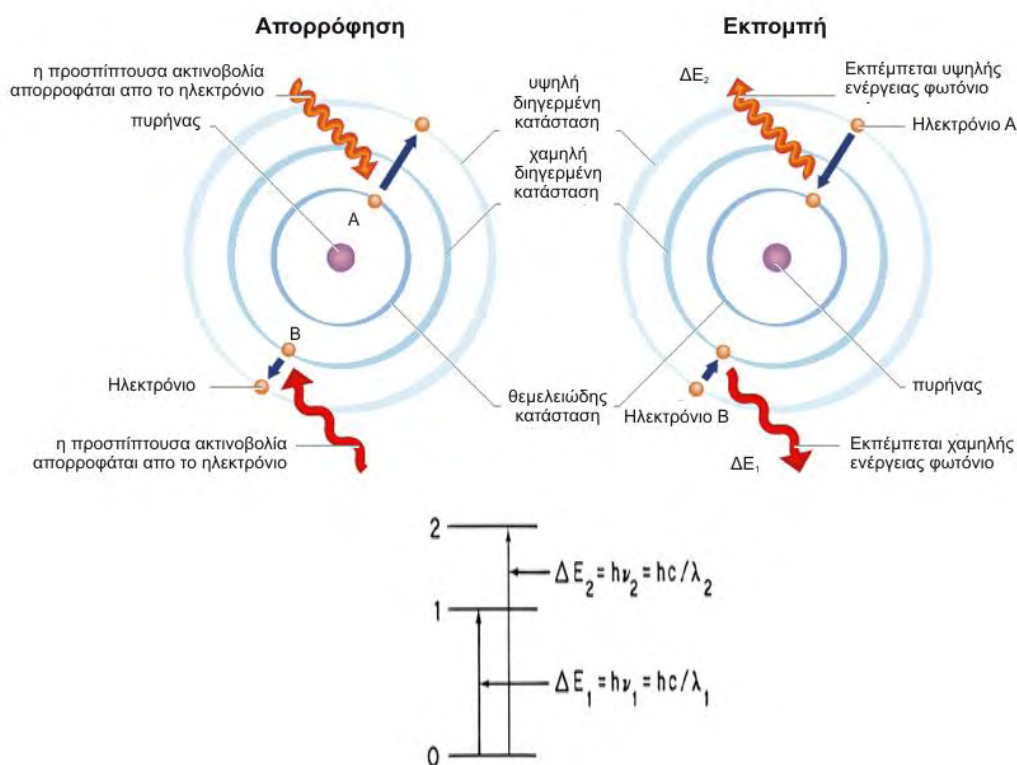
3.4.3. Προσδιορισμός μετάλλων

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των μετάλλων ήταν η **Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα** (Atomic Absorption Spectrometry, AAS), με βάση το πρωτόκολλο Standard Methods 3111 B Direct Air – Acetylene Flame AAS, 21th Ed. 2005 και χωρίς φλόγα **με φούρνο γραφίτη** (Graphite Furnace AAS, GFAAS) κατά την οποία το δείγμα, σε μορφή διαλύματος, εξατμίζεται και τα ιχνοστοιχεία που περιέχει ατομοποιούνται είτε με τη βοήθεια φλόγας ακετυλενίου σε εκνεφωτή-καυστήρα είτε με ισχυρή θέρμανση σε φούρνο γραφίτη.

Για τον προσδιορισμό του υδραργύρου, χρησιμοποιήθηκε η **φασματομετρία ατομικής απορρόφησης ψυχρού ατμού** (cold-vapor atomic fluorescence spectrometer). Η μέθοδος του ψυχρού ατμού είναι παραλλαγή της κλασσικής φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης με ατομοποίηση χωρίς φλόγα, που εφαρμόζεται αποκλειστικά στον προσδιορισμό Hg (Ζαχαριάδης 1991).

3.4.4. Αρχή της ατομικής απορρόφησης

Ατομική απορρόφηση είναι η ικανότητα του ατόμου να προσλαμβάνει ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και να μεταβαίνει από μια ενεργειακά χαμηλή κατάσταση σε μια άλλη υψηλότερης ενέργειας. Η φυσική κατάσταση κατά την οποία το άτομο περικλείει την λιγότερη δυνατή ενέργεια, είναι η πιο σταθερή και καλείται "θεμελιώδης κατάσταση". Όταν δοθεί κάποιο ποσό ενέργειας σε ένα άτομο, αυτή η ενέργεια θα απορροφηθεί και το ηλεκτρόνιο της εξωτερικής στοιβάδας θα μεταπέσει σε στιβάδα υψηλότερης ενέργειας δημιουργώντας μια κατάσταση υψηλότερης ενέργειας, η οποία καθιστά το άτομο ενεργειακά ασταθές, με αποτέλεσμα το ηλεκτρόνιο να γυρίσει στην αρχική του θέση, ακτινοβολώντας ενέργεια μικρότερη ή ίση με αυτή που είχε προσλάβει. Κάθε στοιχείο χαρακτηρίζεται από μοναδικότητα στην δομή του λόγω του διαφορετικού αριθμού ηλεκτρονίων που έχει το κάθε άτομο και έτσι το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα για κάθε στοιχείο (Μαυρομάτης 2003).



Σχήμα 3.5 : Αρχή της ατομικής απορρόφησης και εκπομπής

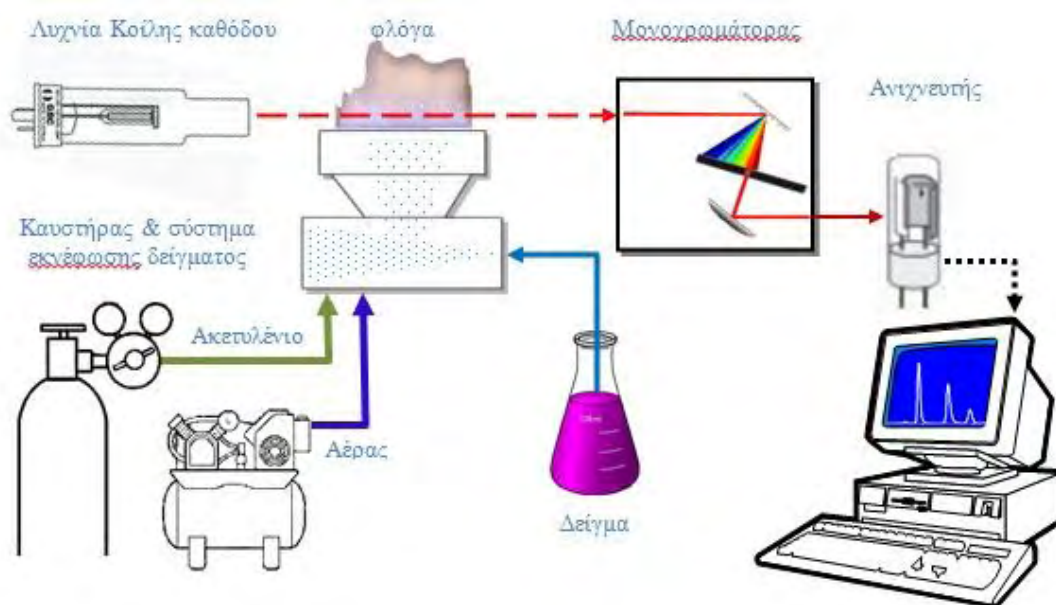
Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το άτομο όταν δεχτεί ένα ποσό ενέργειας οδηγείται σε κατάσταση αυξημένης ενέργειας και έπειτα επανέρχεται στην αρχική του, αποδεσμεύοντας το ποσό ενέργειας που έχει προσλάβει. Για την ενέργεια που αποδεσμεύεται, διακρίνονται δυο καταστάσεις, η μία είναι αν το άτομο διεγερθεί θερμικά ή ηλεκτρικά οπότε η ενέργεια απελευθερώνεται ως φάσμα εκπομπής, αν όμως διεγερθεί από ακτινοβολία, τότε τα άτομα απορροφούν ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος και παρατηρείται ότι η απορροφούμενη ακτινοβολία προέρχεται από μια μόνο περιοχή του φάσματος της αρχικής προσπίπτουσας ακτινοβολίας (Welz 1985).

Αυτό που ενδιαφέρει την ατομική απορρόφηση είναι το ποσό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που απορροφάται στο συγκεκριμένο μήκος κύματος, καθώς και αυτό που διαπερνά το νέφος των ατόμων. Όταν ο αριθμός των ατόμων που συμμετέχουν στο νέφος αυξάνει, αυξάνει και το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφάται από αυτό. Με αυτό τον τρόπο μετρώντας την απορροφούμενη ακτινοβολία μπορεί να γίνει

ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης του στοιχείου. Η χρήση ειδικών πηγών ακτινοβολίας και η επιλογή του κατάλληλου μήκους κύματος στη δέσμη επιτρέπει ακόμα τον προσδιορισμό μετάλλων παρουσία και άλλων στοιχείων (Μαυρομάτης 2003). Στο δείγμα παρέχεται θερμική ενέργεια, η οποία διασπά τις ενώσεις σε ελεύθερα άτομα και έτσι δημιουργείται το νέφος το οποίο απαιτείται για τις μετρήσεις της ατομικής απορρόφησης. Τα άτομα του στοιχείου που πρόκειται να μετρηθούν παραμένουν στη θεμελιώδη κατάσταση και έτσι έχουν την δυνατότητα να απορροφούν ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος προερχόμενο από μια πηγή.

Τα όργανα AAS, στηρίζονται στην αρχή της φλόγας ή σε ηλεκτροθερμικές μεθόδους για να ψεκάσουν και να εισαγάγουν το δείγμα στην οπτική πορεία μιας δέσμης φωτός και να ελευθερώσουν το δείγμα από άλλες γενικά ουσίες που υπάρχουν στο διάλυμα. Ένα διάλυμα του δείγματος ψεκάζεται υπό μορφή σπρέι μέσα σε μια φλόγα.

Ένα φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης αποτελείται από την πηγή, η οποία στέλνει ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος, από τον ατομοποιητή (φούρνος γραφίτη ή φλόγα), από τον μονοχρωμάτορα, από έναν ανιχνευτή και από την συσκευή που εξάγει τα αποτελέσματα στο σύστημα (Μαυρομάτης 2003).



Σχήμα 3.6.: Διάταξη ατομικής απορρόφησης (Atomic absorption spectroscopy - AAS)

Η αρχή λειτουργίας του φασματομέτρου ατομικής απορρόφησης βασίζεται στο ότι τα άτομα απορροφούν ακτινοβολία σε συγκεκριμένα μήκη κύματος χαρακτηριστικά των απορροφούμενων ειδών. Ακτινοβολία με συγκεκριμένο μήκος κύματος και με αρχική ένταση I_0 προσπίπτει στον ατομοποιητή, στον οποίο υπάρχει νέφος ατόμων του στοιχείου που θα προσδιοριστεί στη στοιχειώδη κατάσταση.

Ένα μέρος απορροφάται από τα άτομα, ενώ ένα άλλο κατευθύνεται στον ανιχνευτή όπου και τελικά μετράται το ποσό αυτό. Η απορρόφηση (A), η ποσότητα που συνήθως μετριέται στην AAS, υπακούει στον νόμο των Lambert – Beer και μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$A = \log I_0/I = abC \quad (\text{Τύπος 1})$$

Όπου I_0 είναι η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο νέφος των ατόμων, I η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας από το νέφος των ατόμων, a μια σταθερά χαρακτηριστική του οργάνου, b το μήκος της οπτικής δέσμης και C η συγκέντρωση του εξεταζόμενου στοιχείου. Αυτή η εξίσωση προβλέπει μια γραμμική σχέση μεταξύ της απορρόφησης και της συγκέντρωσης του εξεταζόμενου στοιχείου (Van Loon 1985).

Σε ένα φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης διακρίνουμε τα παρακάτω βασικά μέρη:

1. **Πηγή φωτός**, σχεδιασμένη έτσι ώστε να εκπέμπει το ατομικό φάσμα ενός ή περισσότερων συγκεκριμένων στοιχείων.
2. **Κελί ατομοποίησης δείγματος** – Το ρόλο αυτό παίζει είτε **η φλόγα** μίγματος αερίων που δημιουργείται στον καυστήρα, μέσα στην οποία διοχετεύεται το δείγμα μέσω ενός συστήματος αναρρόφησης, εκνεφώνεται (ατομοποιείται) και απορροφά την διερχόμενη από αυτή δέσμη φωτός, είτε ο **φούρνος γραφίτη**, στον οποίο εισάγεται το δείγμα, αποτεφρώνεται και στη συνέχεια ατομοποιείται υπο καθορισμένες για κάθε στοιχείο συνθήκες.
3. Το **μονοχρωμάτορα** ο οποίος διαχωρίζει το χαρακτηριστικό μήκος κύματος του προς μέτρηση στοιχείου από τα υπόλοιπα μήκη κύματος

4. Τον **ανιχνευτή** που παράγει ένα ρεύμα ανάλογο με την ένταση της ακτινοβολίας που λαμβάνει. Το σήμα αυτό ενισχύεται και επεξεργάζεται από ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Με βάση την τεχνική που χρησιμοποιείται στα στάδια της ατομοποίησης, η AAS διακρίνεται σε :

- Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Flame –AAS = FAAS).
- Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace- AAS = GFAAS).
- Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης ψυχρού ατμού (Cold Vapor-AAS) CVAAS) για τον Hg.

με την κάθε μία να διαφέρει ως προς το μέγεθος της ευαισθησίας της και το είδος των παρεμποδίσεων (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου 1996).

3.4.4.1. Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS)

Τα περισσότερα φασματόμετρα φλόγας χρησιμοποιούν έναν καυστήρα προανάμειξης, στον οποίο το καύσιμο, το οξειδωτικό και το δείγμα αναμιγνύονται πριν την εισαγωγή τους στη φλόγα. Το διάλυμα του δείγματος εισέρχεται στον πνευματικό εκνεφωτή μέσω της γρήγορης ροής οξειδωτικού (συνήθως αέρα) από το άκρο του τριχοειδούς δείγματος. Το υγρό διασπάται σε πολύ λεπτά σταγονίδια καθώς εξέρχεται από τον τριχοειδή. Τα σταγονίδια κατευθύνονται σε ένα γυάλινο σφαιρίδιο, πάνω στο οποίο διασπώνται σε ακόμη μικρότερα σωματίδια. Ο σχηματισμός μικρών σταγόνων ονομάζεται εκνέφωση. Το λεπτόκοκκο αιώρημα υγρού (ή στερεού) σε ένα αέριο ονομάζεται αερόλυμα. Ο εκνεφωτής δημιουργεί ένα αερόλυμα από το υγρό δείγμα. Οι σταγόνες, το οξειδωτικό και το καύσιμο ρέουν μέσω διαφραγμάτων που επιταχύνουν τη μείξη και εμποδίζουν τις μεγάλες σταγόνες υγρού. Η περίσσεια του υγρού συλλέγεται στο κάτω μέρος του θαλάμου εκνέφωσης και ρέει εκτός του οργάνου. Το αερόλυμα που φτάνει στη φλόγα περιέχει μόνο το 5% περίπου του αρχικού δείγματος.



Εικόνα 3.11.: Ατομική Απορρόφηση με φλόγα (FAAS)

Συνηθέστερος συνδυασμός καυσίμου-οξειδωτικού είναι το ακετυλένιο με αέρα, συνδυασμός που παράγει φλόγα με θερμοκρασία 2400-2700K. Αν απαιτείται πιο θερμή φλόγα για την ατομοποίηση στοιχείων με μεγάλο σημείο ζέσης, τότε χρησιμοποιείται ο συνδυασμός ακετυλένιο-υποξείδιο του αζώτου. Τα σταγονίδια εξατμίζονται καθώς εισέρχονται στη φλόγα και στη συνέχεια εξατμίζεται και το στερεό υπόλειμμα, και διασπάται σε άτομα (Harris, 2011).

3.4.4.2. Ατομική απορρόφηση σε φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace AAS, GFAAS)

Η ανάγκη όμως για ανάλυση ιχνοστοιχείων σε συγκεντρώσεις της τάξης των $\mu\text{g/l}$, απαιτεί μια τεχνική πιο ευαίσθητη από αυτή της φλόγας, όπως είναι η παραλλαγή της τεχνικής με φούρνο γραφίτη. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε και η συγκεκριμένη τεχνική. Σε αυτή το δείγμα τοποθετείται στο χώρο του φούρνου με τη βοήθεια ενός αυτόματου δειγματολήπτη. Η θέρμανση του φούρνου διαχωρίζει το προς ανάλυση στοιχείο από τα υπόλοιπα και η δέσμη της ακτινοβολίας που διαπερνά μέσα από τον φούρνο εξασφαλίζει τον προσδιορισμό της συγκέντρωσής του (VanLoon 1985).

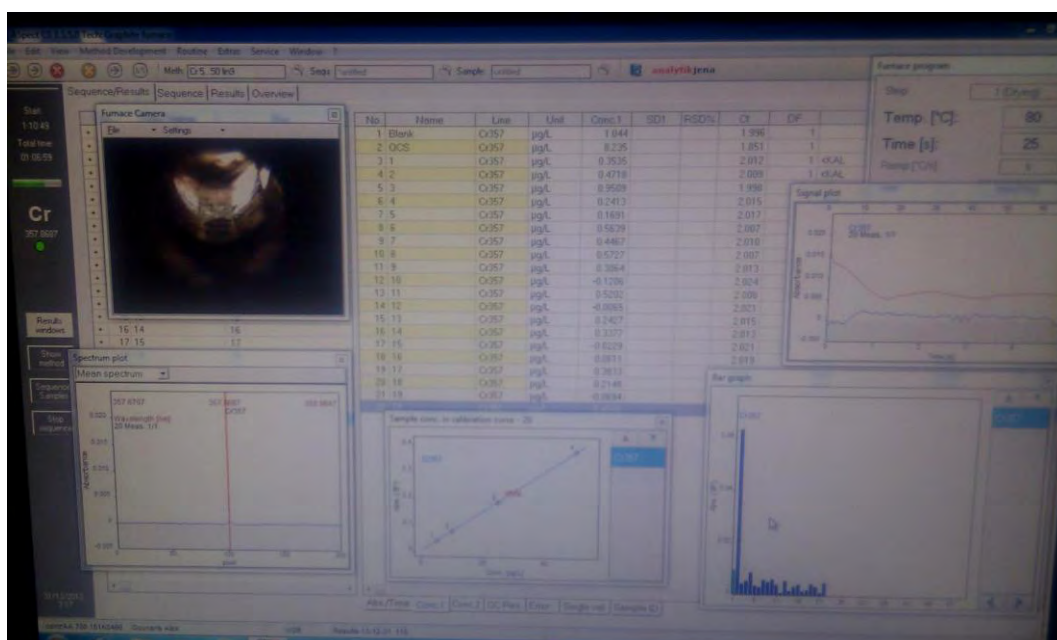


Εικόνα 3.12.: Ατομική απορρόφηση με φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace AAS, GFAAS)

Τα βήματα τα οποία ακολουθούνται για τον προσδιορισμό συγκεντρώσεων στοιχείων με χρήση του φούρνου γραφίτη είναι τα εξής:

1. **Στάδιο ξήρανσης:** Το δείγμα τοποθετείται στο φούρνο του γραφίτη ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης. Η διαδικασία της ξήρανσης είναι αργή και ομοιόμορφη ώστε να μην εκτιναχθεί το δείγμα εκτός του χώρου του φούρνου. Οι θερμοκρασίες μέσα στο φούρνο κυμαίνονται από 100 – 120 °C.
2. **Στάδιο πυρόλυσης:** Ο σκοπός αυτού του σταδίου είναι να εξαερώνει ανόργανα και οργανικά συστατικά και ο διαχωρισμός του προσδιοριζόμενου στοιχείου από τα υπόλοιπα συστατικά του διαλύματος. Η θερμοκρασία που εφαρμόζεται εξαρτάται από την πτητικότητα του στοιχείου που εξετάζεται (Welz 1985). Έτσι η πυρόλυση δεν γίνεται σε μεγάλες θερμοκρασίες και εκτεταμένο χρόνο για να μην απομακρυνθούν τα προσδιοριζόμενα στοιχεία.
3. **Στάδιο ατομοποίησης:** Στο στάδιο αυτό παράγονται άτομα του στοιχείου που προσδιορίζεται υπό την μορφή ατμού, ώστε να επιτευχθεί ατομική απορρόφηση. Η θερμοκρασία αυξάνει ως το σημείο που τα εξαερούμενα μοριακά στοιχεία

διασπώνται. Η τιμή της δεν ξεπερνά κάποια όρια, γιατί μπορεί να υπάρξει απώλεια ατόμων λόγω διάχυσης και διαστολής του αερίου (Welz 1985).



Εικόνα 3.13.: Ατομική απορρόφηση με φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace AAS, GFAAS)
– Προσδιορισμός χρωμίου (Cr)

4. Στάδιο καθαρισμού: Σε αυτό το στάδιο η θερμοκρασία στον φούρνο αυξάνει μέχρι το μέγιστο και ταυτόχρονα υπάρχει ροή του προστατευτικού αερίου ώστε να απομακρυνθούν όσα σωματίδια έχουν μείνει. Πολλές φορές ακολουθείται από ένα στάδιο ψύξης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν την εισαγωγή νέου δείγματος.

3.4.4.3. Φασματοφωτομετρία Ατομικού Φθορισμού Ψυχρού ατμού (CV-AFS)

Η μέθοδος του ψυχρού ατμού είναι παραλλαγή της κλασσικής φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης με ατομοποίηση χωρίς φλόγα, που εφαρμόζεται αποκλειστικά στον προσδιορισμό Hg. Αρχή της μεθόδου είναι η μετατροπή του Hg, από τις διάφορες μορφές του σε ένα υγρό δείγμα, πρώτα σε δισθενή Hg(II) συνήθως με τη δράση μιας οξειδωτικής ουσίας (οξείδωση), και στη συνέχεια σε στοιχειακό Hg(0) με τη δράση κάποιου αναγωγικού αντιδραστηρίου (αναγωγή). Ο στοιχειακός υδράργυρος στη συνέχεια εκλύεται με απαέρωση του διαλύματος και δίνει μονοατομικούς ατμούς (ατομοποίηση). Οι ατμοί του Hg απορροφούν σε μήκος κύματος 253,65 nm.

Έτσι μετρίεται η απορρόφησή τους αφού διοχετευτούν σε κατάλληλα διαμορφωμένη κυψελίδα συνεχούς ροής (Εικόνα 3.15), στο παραπάνω μήκος κύματος.

Η βασική διάταξη της μεθόδου είναι σχετικά απλή. Περιλαμβάνει το δοχείο έκλουσης, μια αντλία μεμβράνης, ένα φασματοφωτόμετρο με την ειδική επιμήκη κυψελίδα και μια λυχνία ατμών Hg προσαρμοσμένη σε αυτό (Ζαχαριάδης 1991).



Εικόνα 3.14.: Φασματοφωτόμετρο Ατομικού Φθορισμού Ψυχρού ατμού (CV-AFS)



Εικόνα 3.15.: Φασματοφωτόμετρο Ατομικού Φθορισμού Ψυχρού ατμού (CV-AFS) / Κυψελίδα συνεχούς ροής

Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής για τον προσδιορισμό υδραργύρου, είναι το χαμηλό όριο ανίχνευσης (μg/ml). Αυτό μπορεί να χαμηλώσει κι άλλο χρησιμοποιώντας ένα σύστημα ατομικού φθορισμού ψυχρού ατμού (CV-AFS) (Sneddon & Thibodeaux 2010).

3.4.5. Τεχνικές Ανάλυσης που εφαρμόστηκαν

Πίνακας 3.1 : Μέταλλα που προσδιορίστηκαν και τεχνικές ανάλυσης

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΤΕΧΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ
Fe, Mn, Zn, Ni, Cd, Cu	Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης σε Φλόγα Ακετυλενίου-αέρα (Flame AAS)	APHA* 3111 B, 22 ^η Έκδοση
Pb, As, Cr	Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης σε Φούρνο γραφίτη (Electrothermal AAS)	APHA* 3113 22 ^η Έκδοση
Hg	Φασματοφωτομετρία Ατομικού Φθορισμού Ψυχρού ατμού (CV-AFS)	ISO** 17852:2006

**American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater"*

*** International Standards Organization*

3.4.5.1. Χρήση Ατομικής Απορρόφησης σε Φλόγα Ακετυλενίου-αέρα (Flame AAS)

Τα στοιχεία Fe, Mn, Zn, Ni, Cd, Cu, προσδιορίστηκαν με Ατομική Απορρόφηση σε Φλόγα Ακετυλενίου-αέρα (Flame AAS) με βάση το πρωτόκολλο APHA 3111 B, 22^η Έκδοση.

Εξοπλισμός

Χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης GBC 932 AA με φλόγα ακετυλενίου – αέρα.

Οι μετρήσεις γίνονται με μονοστοιχιακές ή πολυστοιχιακές λυχνίες κοίλης καθόδου στα ανάλογα με το μετρούμενο στοιχείο μήκη κύματος.

Αντιδραστήρια και Υλικά

Νιτρικό οξύ (ειδικού βάρους 1,46) – πυκνό

Πρότυπα μετάλλων: Τα μητρικά διαλύματα των μετάλλων, που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των αραιών προτύπων διαλυμάτων εργασίας, για τη βαθμονόμηση και τον περιοδικό έλεγχο των χαρακτηριστικών επιδόσεων, παρασκευάστηκαν από πρότυπες ουσίες, πιστοποιημένης καθαρότητας. Τα αραιά διαλύματα, τα οποία θα πρέπει να είναι πρόσφατης παρασκευής, παρασκευάζονται με διαδοχικές αραιώσεις των πυκνών.

Πρότυπα ελέγχου: Τα πρότυπα ελέγχου που χρησιμοποιούνται για να διαπιστώνουμε αν η μέθοδος είναι υπό έλεγχο, προμηθεύονται από πιστοποιημένους οίκους με διασφαλισμένη ιχνηλασιμότητα NIST.

Αέρια: Χρησιμοποιούμε ακετυλένιο υψηλής καθαρότητας. Η φιάλη χρησιμοποιείται μέχρι μια πίεση ασφαλείας 50 psig (345 kPa). Επιπλέον στη γραμμή τροφοδοσίας του αερίου υπάρχει φυσίγγιο (βαλβίδα) ανεπιστροφής για αποφυγή αναρρόφησης αερίων σε συνθήκες χαμηλής πίεσης.

Ο αέρας προέρχεται από αεροψυχόμενο συμπιεστή (Oil Free) με φίλτρο – παγίδα νερού.

Βαθμονόμηση

Χρησιμοποιήσαμε ως τυφλό προτύπων (Standards Blank) διάλυμα HNO_3 (1 + 499). Τα πρότυπα που δηλώνουμε στη διαδικασία βαθμονόμησης του οργάνου είναι ανάλογα με το εύρος των αναμενόμενων αποτελεσμάτων των δειγμάτων μας και πάντα μέσα στην περιοχή συγκέντρωσης εφαρμογής της μεθόδου. Χρησιμοποιήσαμε

τρία διαφορετικής συγκέντρωσης πρότυπα (βαθμονόμηση τριών σημείων) τα οποία μαζί με το μηδέν, ορίζουν την καμπύλη βαθμονόμησης με τη μέθοδο της γραμμικής παλινδρόμησης (Linear regression). Το κριτήριο αποδοχής της βαθμονόμησης είναι η γραμμικότητα της καμπύλης ($r^2 > 0,99$) σε συνδυασμό με την ανάκτηση (από 85 – 115%) του μετρούμενου στοιχείου.

Κατά την διαδικασία βαθμονόμησης φροντίζουμε ώστε να εκνεφώνουμε μια ποσότητα από το αραιό διάλυμα HNO_3 (1 + 499) για 3 – 5 sec μεταξύ των προτύπων.

Διαδικασία εισαγωγής δείγματος - μέτρησης

Κάθε μέτρηση δείγματος, τυφλού ή προτύπου, ρυθμίστηκε ώστε να συνίσταται από τρεις απορροφήσεις διάρκειας 3 s έκαστη και να επαναλαμβάνεται (replicate) δύο φορές.

Στο τέλος κάθε κύκλου μετρήσεων επιβεβαιώνουμε την ορθότητα των μετρήσεών μας μετρώντας ένα τουλάχιστον πρότυπο διάλυμα.

Στο τέλος μέτρησης όλων των παρτίδων των δειγμάτων, ελέγχουμε την επίδοση της μεθόδου με την μέτρηση του προτύπου ελέγχου (διαφορετικό από τα πρότυπα βαθμονόμησης) σε κάθε μετρηθέν στοιχείο.

3.4.5.2. Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης σε Φούρνο γραφίτη (Electrothermal AAS)

Τα στοιχεία Pb, As, Cr προσδιορίστηκαν με Ατομική Απορρόφηση σε Φούρνο γραφίτη (Electrothermal AAS) με βάση το πρωτόκολλο ΑΡΗΑ 3113 22^η Έκδοση.

Εξοπλισμός

1. Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης ContrAA 700 της ANALYTIC JENA λυχνίας Xenon, συνεχούς φάσματος.
2. Αυτόματος τροφοδότης δειγμάτων AS60 της ANALYTIC JENA
3. Λογισμικό Aspect CS ve 1.5.3 της ANALYTIC JENA
4. Ογκομετρικός εξοπλισμός Class A

Αντιδραστήρια και υλικά

Τυφλό (Reagent blank) (Σε ογκομετρική των 100 ml προσθέτω 0,5 ml π. HNO_3 Ultra-pure και συμπληρώνω με TraceSELECT Water μέχρι τη χαραγή).

Διάλυμα καθαρισμού HNO_3

Τροποποιητές: Νιτρικό παλάδιο, Νιτρικό μαγνήσιο, Νιτρικό παλάδιο/μαγνήσιο

Παρασκευή προτύπων βαθμονόμησης

Αρχικά πρότυπα διαλύματα (SRM NIST Standard) 1000 ppm (Χρησιμοποιούμε έτοιμα μονοστοιχειακά διαλύματα μετάλλων συγκέντρωσης 1000 ppm σε 0.5 mol/l HNO_3 των οίκων Merk ή Fluka)

Δευτερεύοντα πρότυπα 5 ppm (σε 1% HNO_3)

Παρασκευή προτύπων εργασίας (Πρότυπα βαθμονόμησης 200, 100, 50, 25, 10, 5 ppm)

Πρότυπο ελέγχου

Αρχικό πρότυπο διάλυμα (SRM NIST Standard) 1000 ppm (Χρησιμοποιούμε έτοιμα μονοστοιχειακά διαλύματα μετάλλων συγκέντρωσης 1000 ppm σε 0.5 mol/l HNO_3 των οίκων Merk ή Fluka, Hach ή Alfa Aesar) – Τα αρχικά διαλύματα που χρησιμοποιούμε για την παρασκευή των προτύπων ελέγχου, είναι πάντα διαφορετικής προέλευσης (κατασκευαστής ή παρτίδα) από εκείνα των προτύπων βαθμονόμησης.

Ενδιάμεσο πρότυπο 5 ppm (σε 1% HNO_3)

Σειρά των μετρήσεων

Αρχικά επιλέγω τη διαδικασία Reagent blank, στη συνέχεια Calibration και έπειτα δηλώνω τον αριθμό των δειγμάτων που θα μετρηθούν. Κάθε 8 τουλάχιστον δείγματα βάζουμε ένα πρότυπο ελέγχου. Πρότυπο ελέγχου επίσης βάζουμε και στο τέλος των δειγμάτων.

3.4.5.3. Χρήση Φασματοφωτομετρίας Ατομικού Φθορισμού Ψυχρού ατμού (CV-AFS)

Ο υδράργυρος (Hg) προσδιορίστηκε με Φασματοφωτομετρία Ατομικού Φθορισμού Ψυχρού ατμού (CV-AFS) σύμφωνα με το ISO 17852:2006.

Πριν από την ανάλυση, όλες οι μορφές του υδραργύρου θα πρέπει να οξειδωθούν με μίγμα KBrO_3/KBr (ή διχρωμικό κάλιο).

Ο Hg (III) ανάγεται με διάλυμα SnCl_2 σε Hg(0), ο οποίος παραλαμβάνεται από το διάλυμα με διάταξη ψυχρής εκνέφωσης με Ar, οδηγείται στην κυψελίδα του αναλυτή (cold-vapor atomic fluorescence spectrometer) και μετράται η συγκέντρωσή ανάλογα με την απορρόφηση στα 253.7 nm.

Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται (απεσταγμένο νερό, νιτρικό οξύ, υδροχλωρικό οξύ, χλωριούχος κασσίτερος κλπ.) είναι υψηλής αναλυτικής καθαρότητας, με προδιαγραφές ειδικά ως προς την περιεκτικότητά τους σε υδράργυρο, μικρότερες από 1 ng/L.

✓ Διάλυμα Χλωριούχου Κασσίτερου (SnCl_2)

Ζυγίζουμε 10.0 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ και μεταφέρουμε την παραπάνω ποσότητα σε ποτήρι των 300 ml. Προσθέτουμε 50 ml π. HCl και στη συνέχεια 100 ml απεσταγμένου νερού. Θερμαίνουμε το διάλυμα για να διαλυθεί εντελώς το στερεό. Μεταφέρουμε το διάλυμα (αφού ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) σε ογκομετρική φιάλη των 500 ml και συμπληρώνουμε με απεσταγμένο νερό μέχρι της χαραγής. Μεταφέρουμε το διάλυμα στην ειδική φιάλη της διάταξης MERCUR

✓ Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 2%

Σε ογκομετρική φιάλη των 500 ml, προσθέτουμε 200 περίπου ml απεσταγμένου νερού και 27 ml π. HCl (~37%). Αφού ψυχθεί το διάλυμα, συμπληρώνουμε με απεσταγμένο νερό μέχρι της χαραγής. Μεταφέρουμε το διάλυμα στην ειδική φιάλη της διάταξης MERCUR.

Διαδικασία μέτρησης

Ανοίγω τον υπολογιστή, ανοίγω το αέριο (αργό) από τη στρόφιγγα υψηλής πίεσης και στη συνέχεια τον αναλυτή. Εμβαπτίζω τα σωληνάκια αναρρόφησης αντιδραστηρίων στα αντίστοιχα δοχεία:

Το No 1 στο δοχείο του SnCl_2 , και

το No 2 στο δοχείο του HCl 2%

Κατεβάζω τα στελέχη των περισταλτικών αντλιών.

Καλώ το πρόγραμμα (WinAAS).

ΒΗΜΑ 1 : Επιλογή μεθόδου

Επιλέγω την μέθοδο : C, H-F , without enrichment/FBR/0...5 $\mu\text{g/L}$

ΒΗΜΑ 2 : Έλεγχος συστήματος και πλήρωση με αντιδραστήρια

Ανάβω την λυχνία και μετά από τουλάχιστον 5 – 10 λεπτά προθέρμανσης, ελέγχω την κατάστασή της, κάνοντας κλικ στο Lamp check. Θα πρέπει να έχω ποσοστό σταθερότητας τουλάχιστον 0,02 – 0,05 %

Κάνω τις απαιτούμενες πλύσεις και φορτώνω τα διαλύματα και τα αντιδραστήρια.

ΒΗΜΑ 3 : Βαθμονόμηση.

Δηλώνω τον αριθμό των προτύπων που θα χρησιμοποιήσω και στη συνέχεια καταχωρώ τα πρότυπα διαλύματα.

Μετρώ το τυφλό (μηδενική συγκέντρωση Hg) και τα πρότυπα.

Όταν ολοκληρωθούν οι μετρήσεις των προτύπων, περνώ στην επιλογή Fit curve και βλέπω το διάγραμμα και όλα τα στοιχεία βαθμονόμησης. Αν ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) καλύπτει το κριτήριο βαθμονόμησης που έχει ορίσει το εργαστήριο ($>0,99$), τότε κατοχυρώνω την βαθμονόμηση.

ΒΗΜΑ 4 : Μετρήσεις δειγμάτων

Καταχωρώ τα στοιχεία των δειγμάτων στον πίνακα Sample Table, συμπεριλαμβάνοντας το τυφλό παρασκευής αντιδραστηρίων και τουλάχιστον ένα πρότυπο ελέγχου (control sample).

Σε περίπτωση πολλών δειγμάτων, θα πρέπει ανά 8 – 10 δείγματα να παρεμβάλω το πρότυπο ελέγχου.

Στο τέλος κάθε παρτίδας δειγμάτων μετρώ το πρότυπο ελέγχου.

ΠΡΟΤΥΠΑ

Αρχικά πρότυπα διαλύματα 1000 ppm Hg

Για την παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων βαθμονόμησης, χρησιμοποιούμε ένα εμπορικό πρότυπο πιστοποιημένο με ιχνιλασιμότητα NIST.

Ένα δεύτερο εμπορικό πρότυπο, της ίδιας κατηγορίας (αλλά από άλλο οίκο ή διαφορετική παρτίδα) χρησιμοποιούμε για την παρασκευή των προτύπων ελέγχου.

Από τα παραπάνω διαλύματα, παρασκευάζουμε πυκνά πρότυπα (Stock solutions) των 10 ppm Hg, ως εξής:

Πρότυπο 10 ppm Hg

Σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml που περιέχει 20 περίπου ml νερό, μεταφέρουμε 1 ml από το αρχικό πρότυπο των 1000 ppm με πιπέτα των 1000 μ l. Προσθέτουμε 2 ml KBrO_3/KBr (1) και συμπληρώνουμε με τυφλό διάλυμα παρασκευής αντιδραστηρίων, μέχρι την χαραγή.

Πρότυπο παρασκευής διαλυμάτων εργασίας 100 ppb Hg

Σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml, μεταφέρουμε 1 ml από το πρότυπο των 10 ppm με πιπέτα των 1000 μ l και συμπληρώνουμε τον όγκο με τυφλό διάλυμα παρασκευής αντιδραστηρίων, μέχρι την χαραγή.

Πρότυπα εργασίας

Παρασκευάζω τα πρότυπα εργασίας βαθμονόμησης και ελέγχου υδραργύρου, από τα πυκνά (stock) διαλύματα των προτύπων, με τις κατάλληλες αραιώσεις του προτύπου των 100 ppb με τυφλό διάλυμα παρασκευής αντιδραστηρίων.

Τα διαλύματα εργασίας βαθμονόμησης και ελέγχου, παρασκευάζονται λίγο πριν τη χρήση τους.

Για το εύρος μέτρησης από 0,1 – 5,0 $\mu\text{g Hg/L}$, θα πρέπει να παρασκευαστούν 4 – 5 πρότυπα των 0.1 , 0.5 , 1.0 , 2.5 και 5.0 ppb

Με τον ίδιο τρόπο (αλλά ξεκινώντας από το δεύτερο εμπορικό πρότυπο), παρασκευάζουμε το διάλυμα προτύπου ελέγχου των 0.5 ppb.

Σταθεροποίηση των δειγμάτων και των προτύπων

Τα δείγματα πρέπει να οξινίζονται με 0,1% HNO_3 ή με 5 mL/L 12N HCl

Για να μετρηθεί και ο Hg που ενδεχόμενα έχει σχηματίσει οργανο-υδραργυρικές ενώσεις (ή να αποτραπεί ο σχηματισμός τους κατά την μακρά συντήρηση των δειγμάτων), τόσο στα δείγματα όσο και στα πρότυπα, απαιτείται οξείδωση με βρωμιούχο νερό (σύμφωνα με το πρότυπο ISO και EPA), ή με διάλυμα διχρωμικού καλίου, τουλάχιστον 24 ώρες πριν την ανάλυση.

α) Διάλυμα σταθεροποίησης Potassium bromide/potassium bromate (βρωμιούχο νερό):

Διαλύουμε 2.7 g KBr και 3.8 g KBrO_3 σε 250 ml H_2O .

Προσθέτουμε περίπου 500 μL από το παραπάνω διάλυμα σε κάθε 100 mL δείγματος ή προτύπου ώστε να είναι σε περίσσεια το Br (1)*.

β) διάλυμα διχρωμικού καλίου:

Διαλύουμε 1 g K_2CrO_7 σε 100 mL πυκνό νιτρικό οξύ (HNO_3 , 65%) και συμπληρώνουμε με απεσταγμένο νερό μέχρι όγκου 0.5 L.

Προσθέτουμε 1 mL από το παραπάνω διάλυμα σε κάθε 100 mL δείγματος ή προτύπου.

3.5. Στατιστική ανάλυση

Τα έκτροπα δεδομένα (ακραίες τιμές) εξαιρέθηκαν με βάση το στατιστικό κριτήριο Q. Η συσχέτιση των δεδομένων έγινε με ανάλυση παλινδρόμησης των ελαχίστων τετραγώνων.

Επιπλέον έγινε ανάλυση διακύμανσης ενός ή ανάλογα δύο παραγόντων (one or two way ANOVA) των μεταβλητών, για να διερευνηθούν και να αποδειχθούν οι στατιστικά σημαντικές διαφορές σε επίπεδα εμπιστοσύνης 95% ($p < 0,05$).

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1. Αναλυτικά Αποτελέσματα

Συνολικά έγιναν μετρήσεις σε 76 άτομα, από τα οποία τα 40 αλιεύθηκαν από τον Παγασητικό Κόλπο και τα 36 εκτός Παγασητικού Κόλπου. Συνολικά προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων σε 30 ολοκληρωμένα δείγματα και σε 11 σύνθετα (μικτά) δείγματα.

Στον Πίνακα 4.1. φαίνονται τα δείγματα που δημιουργήθηκαν και η ομαδοποίηση τους ανά υποκατηγορία.

Πίνακας 4.1.: Ομαδοποίηση δειγμάτων – Δημιουργία ολοκληρωμένων και μικτών δειγμάτων.

	ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	ΥΠΟΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ	
Σύνολο Ατόμων	76	Είδη Παγασητικού Κόλπου	50	ΣΥΝΘΕΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ	Κεφαλοθώρακες αρσενικών
					Κεφαλοθώρακες θηλυκών
					Ουρές αρσενικών
					Ουρές θηλυκών
				ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ	30 (Ολόκληρο σώμα γαρίδας)
		Είδη εκτός Παγασητικού Κόλπου	36	ΣΥΝΘΕΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ	Δείγμα αναφοράς - Αρσενικές εκτός Παγασητικού
					Δείγμα αναφοράς - Θηλυκές εκτός Παγασητικού
					Κεφαλοθώρακες
					Λευκή βρώσιμη σάρκα κοιλίας
					Κέλυφος ουράς
					Νηστικά
					Φαγωμένα

Από τα 40 άτομα που αλιεύθηκαν εντός του Παγασητικού, στα 30 προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων σε ολόκληρο το σώμα κάθε ατόμου (ολοκληρωμένα δείγματα), ενώ από τα 10 δημιουργήθηκαν τέσσερα σύνθετα δείγματα

(κεφαλοθώρακες αρσενικών, κεφαλοθώρακες θηλυκών, ουρές αρσενικών, ουρές θηλυκών).

Από τα 36 άτομα που αλιεύθηκαν εκτός του Παγασητικού Κόλπου, τα 20 χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία δύο σύνθετων δειγμάτων αναφοράς (αρσενικά και θηλυκά) όπου χρησιμοποιήθηκε ολόκληρο το σώμα κάθε ατόμου. Επιπλέον, δημιουργήθηκαν δύο σύνθετα δείγματα από 6 νηστικά και φαγωμένα θηλυκά άτομα, και 3 σύνθετα δείγματα (κεφαλοθώρακας, λευκή βρώσιμη σάρκα κοιλίας και κέλυφος ουράς) από 10 αρσενικά άτομα.

Όσον αφορά τα μορφολογικά χαρακτηριστικά, το μέσο μήκος κεφαλοθώρακα βρέθηκε 3,08 cm με τις τιμές να κυμαίνονται από 1,50 έως 6,20 cm και το μέσο βάρος 2,54 g, με τις τιμές να κυμαίνονται από 0,89 έως 6,90 (Πίνακας 4.1).

Το είδος χαρακτηρίζεται από ένα διαφορικό μοτίβο ανάπτυξης, με τα θηλυκά να φτάνουν σε μεγαλύτερο μέγεθος (Sobrino et al. 2005).

Στον Πίνακα 4.1 φαίνονται οι ενδείξεις των δειγμάτων και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των ατόμων, στο Σχήμα 4.1 φαίνεται η κατανομή των βαρών και του μήκους κεφαλοθώρακα και στο Σχήμα 4.2 η σχέση μήκους κεφαλοθώρακα – βάρους στα αρσενικά και στα θηλυκά άτομα.

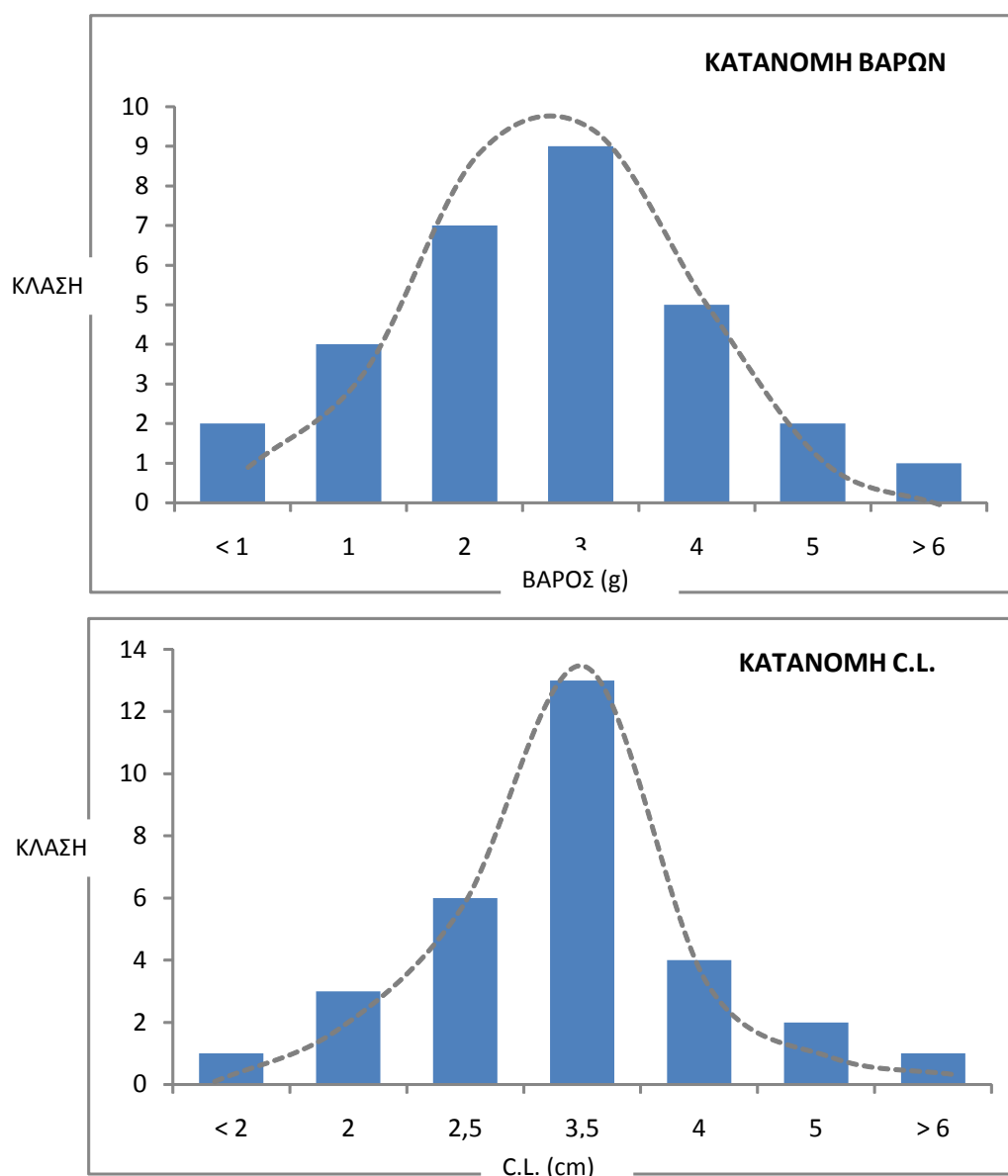
Πίνακας 4.2.: Ενδείξεις δειγμάτων και μορφολογικά χαρακτηριστικά ατόμων (γαρίδες *P.Longirostris* του Παγασητικού Κόλπου)

ΔΕΙΓΜΑ	ΕΝΔΕΙΞΕΙΣ - ΧΑΡΑΚΤ/ΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜ.	ΦΥΛΟ Α = ΑΡΣΕΝΙΚΑ Θ = ΘΥΛΙΚΑ	ΥΓΡΑΣΙΑ ¹ %	ΜΗΚΟΣ ΚΕΦΑΛΟΘΩΡΑΚΑ C.L. (cm)	ΒΑΡΟΣ (g)
No 1	K ₁ 1	A	14,7	3,8	2,56
No 2	K ₁ 2	A	14,0	2,7	1,83
No 3	K ₁ 3	A	15,9	2,5	1,50
No 4	K ₁ 4	Θ	15,3	4,8	6,90
No 5	K ₁ 5	Θ	15,2	3,8	3,60
No 6	K ₁ 6	Θ	16,5	3,5	2,74
No 7	K ₂ 1	A	29,0	4,5	3,40
No 8	K ₂ 2	A	28,0	4,0	2,80
No 9	K ₂ 3	A	24,2	2,8	1,84
No 10	K ₂ 4	Θ	26,2	6,2	5,70
No 11	K ₂ 5	Θ	23,6	4,0	4,40
No 12	K ₂ 6	Θ	16,8	3,1	2,10
No 13	K ₃ 1	A	12,3	3,2	2,96
No 14	K ₃ 2	A	12,4	2,7	1,62
No 15	K ₃ 3	A	12,5	2,4	1,53
No 16	K ₃ 4	Θ	13,7	3,4	3,57
No 17	K ₃ 5	Θ	13,7	2,7	2,69
No 18	K ₃ 6	Θ	12,6	2,0	0,98
No 19	K ₄ 1	A	15,6	2,7	2,34
No 20	K ₄ 2	A	11,2	2,4	1,64
No 21	K ₄ 3	A	9,9	1,5	1,04
No 22	K ₄ 4	Θ	12,0	3,5	3,76
No 23	K ₄ 5	Θ	11,9	2,6	2,32
No 24	K ₄ 6	Θ	9,6	2,0	1,08
No 25	K ₅ 1	A	12,8	3,4	2,84
No 26	K ₅ 2	A	13,4	2,2	1,53
No 27	K ₅ 3	A	13,8	2,0	0,89
No 28	K ₅ 4	Θ	13,2	3,3	3,09
No 29	K ₅ 5	Θ	12,2	2,4	1,68
No 30	K ₅ 6	Θ	10,8	2,2	1,14

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Μ. ΤΙΜΗ	15,43	3,08	2,54
ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΤΙΜΩΝ (SD)	5,27	0,99	1,39
ΕΛΑΧΙΣΤΗ ΜΕΤΡ. ΤΙΜΗ	9,60	1,50	0,89
ΜΕΓΙΣΤΗ ΜΕΤΡ. ΤΙΜΗ	29,00	6,20	6,90
ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	13,70	2,75	2,33
ΕΠΙΚΡΑΤΕΣΤΕΡΗ ΤΙΜΗ	13,70	2,70	1,53

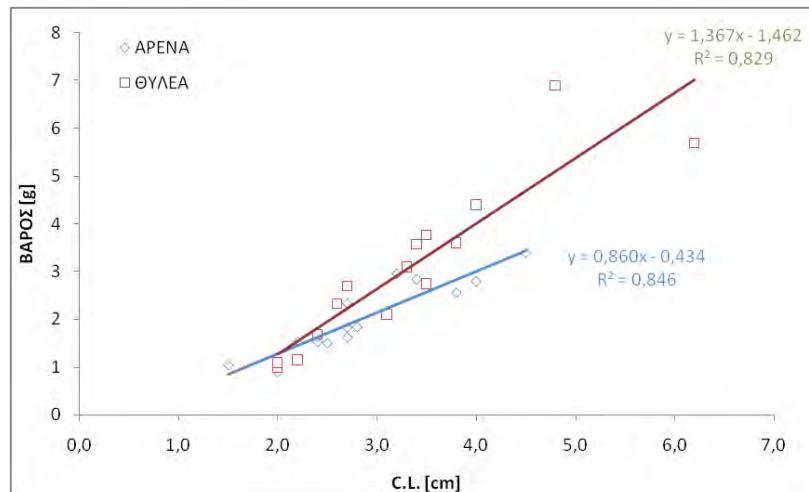
¹ Μετά την απόψυξη των δειγμάτων



Σχήμα 4.1.: Κατανομή βαρών και μήκους κεφαλοθώρακα

Η κατανομές βάρους και μήκους είναι κανονικές (Καμπύλη του Gauss), όπως προκύπτει οπτικά από τα αντίστοιχα διαγράμματα (Σχήμα 4.1.) και επιβεβαιώνεται με το κριτήριο χ^2 (chi – square).

Αυτό σημαίνει ότι τα δείγματα ακολουθούν τυχαία κατανομή άρα είναι αντιπροσωπευτικά του πληθυσμού.



Σχήμα 4.2.: Σχέση μήκους κεφαλοθώρακα – βάρους

Στο Σχήμα 4.2. παρατηρούμε τον συντελεστή προσδιορισμού R^2 ο οποίος είναι 0,829 για τα θηλυκά και 0,846 για τα αρσενικά άτομα, το οποίο δείχνει ότι το συγκεκριμένο μοντέλο εξηγεί το 82,9 % και το 84,6 % της μεταβλητότητας των δεδομένων, αντίστοιχα.

Το R^2 είναι κοντά στο 1 και δείχνει ότι υπάρχει μια ικανοποιητική γραμμική σχέση εξάρτησης των μεταβλητών Βάρος και C.L. (μήκος κεφαλοθώρακα), δηλαδή το βάρος κάθε ατόμου συσχετίζεται με το μήκος του.

Στον Πίνακα 4.3. παραθέτονται αναλυτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις εργαστηριακές αναλύσεις.

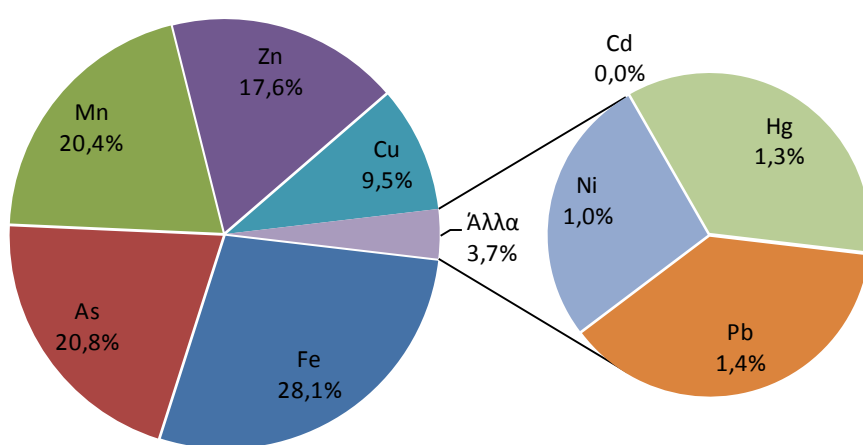
Πίνακας 4.3. : Συγκεντρωτικός πίνακας συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων

Εφαρμοσμένη Τεχνική :		ΦΥΛΟ	C.L. (cm)	ΒΑΡΟΣ (g)	Flame AAS						GF-AAS			CV-AFS
ΔΕΙΓΜΑ	ΕΝΔΕΙΞΕΙΣ				Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	As (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Hg (mg/kg)
No 1	K ₁ 1	A	3,8	2,56	72,6	86,5	59,9	12,1	1,13	21,7	1,7	25,6	0,7	0,6
No 2	K ₁ 2	A	2,7	1,83	130	75,2	59,2	0,52	1,88	29,2	1,2	49,2	0,9	5,1
No 3	K ₁ 3	A	2,5	1,50	128	77,3	56,6	6,49	1,06	34,2	1,1	54,2	1,9	1,8
No 4	K ₁ 4	Θ	4,8	6,90	104	49,0	80,2	1,49	0,61	84,6	85,0	355,2	0,5	6,6
No 5	K ₁ 5	Θ	3,8	3,60	201	98,1	69,1	5,69	0,67	28,0	4,0	128	0,3	2,6
No 6	K ₁ 6	Θ	3,5	2,74	111	23,3	67,7	0	0	15,5	6,5	46,8	1,1	3,4
No 7	K ₂ 1	A	4,5	3,40	173	72,5	78,7	6,79	0,53	46,9	0,0	52,6	0,9	9,1
No 8	K ₂ 2	A	4,0	2,80	95,8	68,1	70,4	2,42	0,79	49,8	38,4	171	1,1	5,6
No 9	K ₂ 3	A	2,8	1,84	149	105	63,1	2,95	0,36	30,2	0,0	61,2	0,6	0,8
No 10	K ₂ 4	Θ	6,2	5,70	150	106	64,8	0	0	54,0	0,9	82,8	0,0	1,7
No 11	K ₂ 5	Θ	4,0	4,40	76,0	72,8	51,8	0	0	34,2	0,0	67,4	1,0	0,9
No 12	K ₂ 6	Θ	3,1	2,10	86,0	84,0	57,2	0	0	63,8	0,0	58,2	0,0	0,7
No 13	K ₃ 1	A	3,2	2,96	92,1	58,2	58,0	0	0	14,4	1,7	37,8	0,5	2,1
No 14	K ₃ 2	A	2,7	1,62	62,4	69,2	52,6	0	0	27,5	2,9	64,8	0,7	4,7
No 15	K ₃ 3	A	2,4	1,53	73,0	40,8	53,8	8,24	0	50,8	0,0	93,8	0,0	1,1
No 16	K ₃ 4	Θ	3,4	3,57	62,5	52,6	58,8	0,08	0	27,4	0,0	29,8	0,1	0,7
No 17	K ₃ 5	Θ	2,7	2,69	78,4	58,8	65,7	3,53	0	15,9	2,0	49,2	0,8	4,4
No 18	K ₃ 6	Θ	2,0	0,98	54,5	45,5	46,4	0	0,92	29,7	3,3	42,8	0,4	2,1
No 19	K ₄ 1	A	2,7	2,34	49,2	78,1	55,8	5,26	0,38	32,8	0,0	130,6	0	3,0
No 20	K ₄ 2	A	2,4	1,64	95,2	89,4	56,6	5,18	0,85	23,2	0,0	56,2	0,9	36,4
No 21	K ₄ 3	A	1,5	1,04	104	83,9	63,6	7,60	0,65	35,6	0,0	95,6	1,1	5,3
No 22	K ₄ 4	Θ	3,5	3,76	192	138	66,1	5,88	0,88	32,1	0,0	50,4	4,2	3,4
No 23	K ₄ 5	Θ	2,6	2,32	98,5	84,8	71,0	1,89	1,00	32,1	0,0	42,8	1,5	6,9
No 24	K ₄ 6	Θ	2,0	1,08	96,6	67,2	64,2	0	0	21,6	0,0	41,2	1,2	6,0
No 25	K ₅ 1	A	3,4	2,84	82,0	72,1	64,8	0	0,11	29,8	0,0	54,2	0,5	1,9
No 26	K ₅ 2	A	2,2	1,53	99,2	82,6	56,8	0	1,01	24,4	0,0	91,4	0,8	5,0
No 27	K ₅ 3	A	2,0	0,89	80,0	58,6	58,5	2,93	1,29	25,3	7,8	55,2	0,9	4,4
No 28	K ₅ 4	Θ	3,3	3,09	61,7	53,2	61,8	3,79	0	33,7	0,7	41,2	0,7	4,1
No 29	K ₅ 5	Θ	2,4	1,68	97,6	67,2	76,8	3,10	1,29	65,7	0,0	72,6	2,1	7,2
No 30	K ₅ 6	Θ	2,2	1,14	114	62,3	63,4	0	0,37	23,7	0,0	48,8	1,0	4,8
ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ														
Μ.ΤΙΜΗ			3,08	2,54	102,31	72,68	62,45	2,86	0,53	34,59	5,24	75,0	0,89	4,76
ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΤΙΜΩΝ (SD)			0,99	1,39	38,63	22,31	7,91	3,22	0,52	16,08	16,64	61,9	0,81	6,39
ΕΛΑΧΙΣΤΗ ΜΕΤΡ. ΤΙΜΗ			1,50	0,89	49,20	23,30	46,40	0,00	0,00	14,40	0,00	25,6	0,00	0,64
ΜΕΓΙΣΤΗ ΜΕΤΡ. ΤΙΜΗ			6,20	6,90	201,00	138,00	80,20	12,10	1,88	84,60	85,00	355,2	4,16	36,40
ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ ΤΙΜΗ			2,75	2,33	96,20	72,30	62,45	2,16	0,46	30,00	0,00	54,7	0,77	3,75
ΕΠΙΚΡΑΤΕΣΤΕΡΗ ΤΙΜΗ			2,70	1,53	104,00	67,20	56,60	0,00	0,00	34,20	0,00	49,2	0,00	0,72

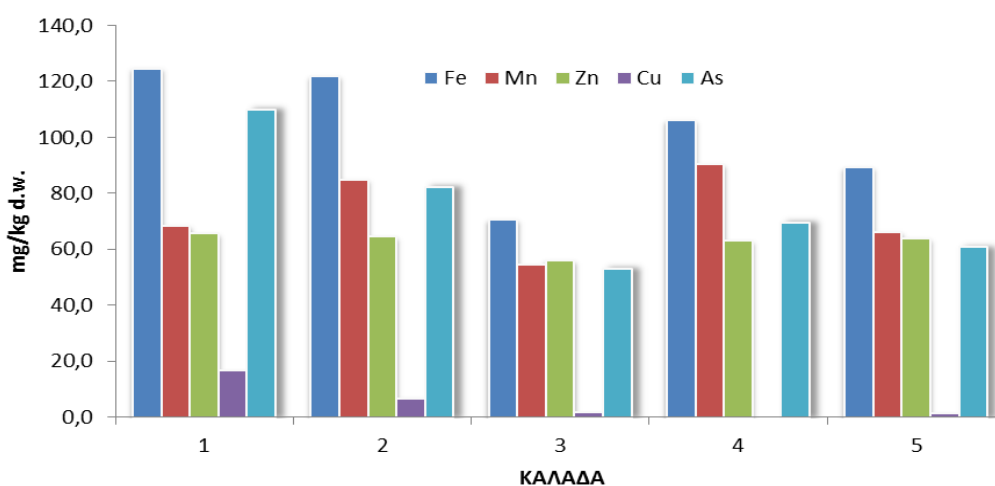
Κύρια και δευτερεύοντα μέταλλα

Τα μέταλλα που εμφανίζονται σε συγκεντρώσεις πάνω από 10 mg/kg ξηρού βάρους, είναι τα Fe, Mn, Zn, Cu και As. Αυτά αποτελούν το 96 % του συνόλου σε σχέση με τα υπόλοιπα (Ni, Pb, Cd και Hg) που εμφανίζουν συγκεντρώσεις κάτω από 5 mg/kg d.w. και μπορούν να χαρακτηριστούν ως ιχνοστοιχεία (Trace metals).

ΕΚΑΤΟΣΤΙΑΙΑ ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ



Σχήμα 4.3.: Εκατοστιαία σύσταση κυρίων μετάλλων και ιχνοστοιχείων



Σχήμα 4.4.: Ομαδοποίηση ανά καλάδα. Μέσες τιμές συγκεντρώσεων μετάλλων επί ξηρού βάρους

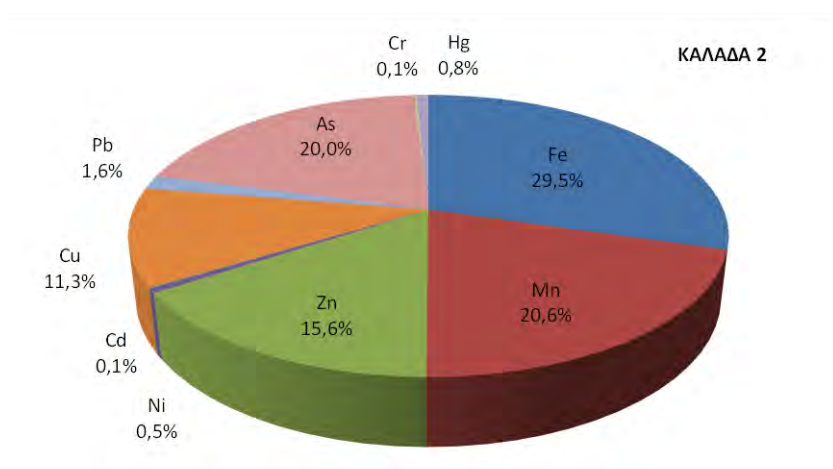
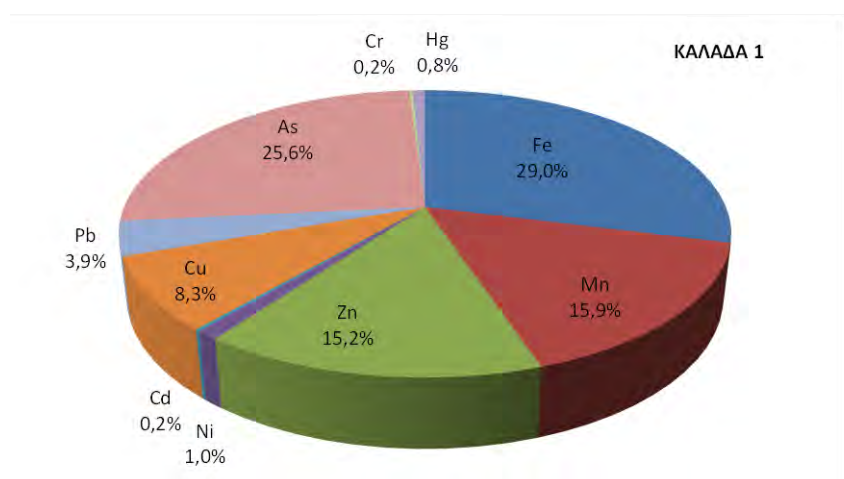
Πίνακας 4.4.: Ομαδοποίηση ανά καλάδα. Μέσες τιμές συγκεντρώσεων μετάλλων επί ξηρού βάρους

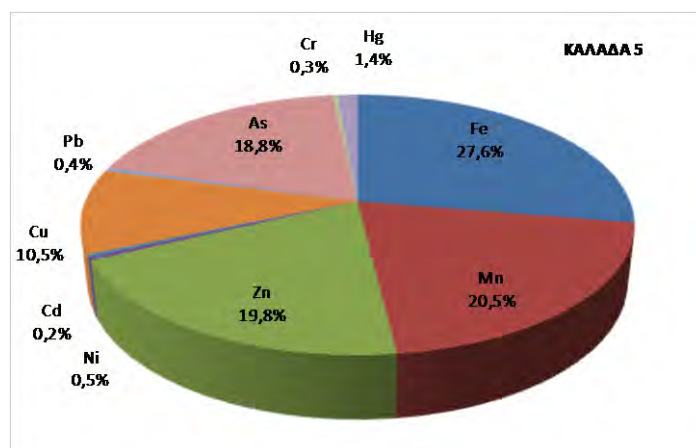
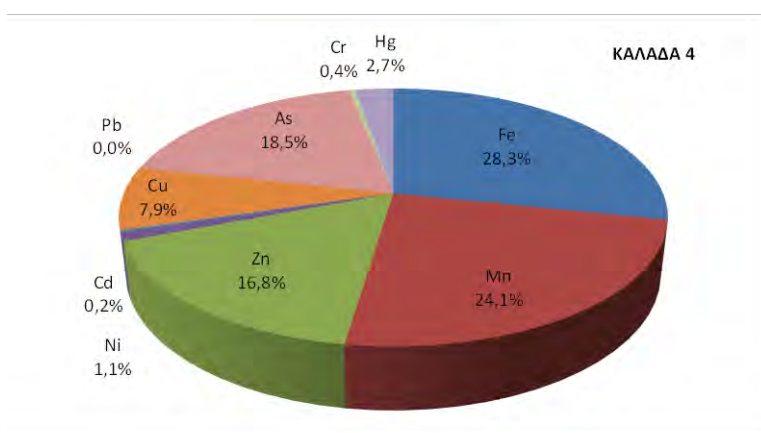
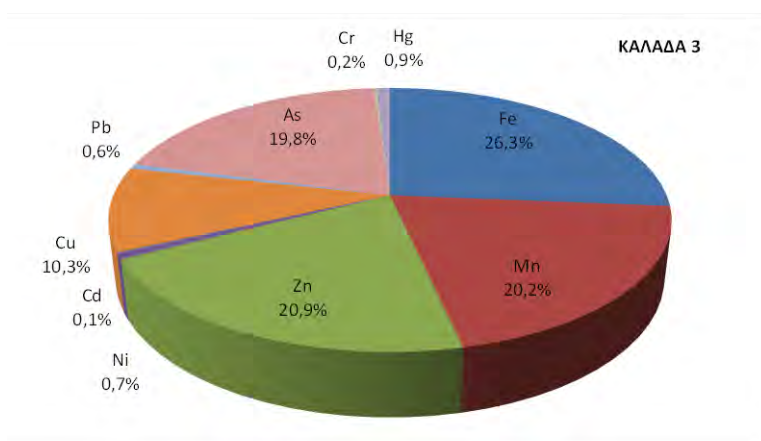
ΚΑΛΑΔΑ No	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	As (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Hg (mg/kg)
1	124,4	68,2	65,5	4,4	0,9	35,5	16,6	109,8	0,9	3,4
2	121,6	84,7	64,3	2,0	0,3	46,5	6,6	82,2	0,6	3,1
3	70,5	54,2	55,9	2,0	0,2	27,6	1,6	53,0	0,4	2,5
4	105,9	90,2	62,9	4,3	0,6	29,6	0,0	69,5	1,5	10,2
5	89,1	66,0	63,7	1,6	0,7	33,8	1,4	60,6	1,0	4,6
Μ.ΤΙΜΗ	102,31	72,68	62,45	2,86	0,53	34,59	5,24	75,0	0,89	4,76
ΔΙΑΣΠΟΡΑ Α ΤΙΜΩΝ (SD)	22,71	14,66	3,79	1,36	0,30	7,36	6,82	22,3	0,41	3,13
ΕΛΑΧΙΣΤΗ ΜΕΤΡ. ΤΙΜΗ	70,48	54,18	55,88	1,64	0,15	27,62	0,00	53,0	0,41	2,52
ΜΕΓΙΣΤΗ ΜΕΤΡ. ΤΙΜΗ	124,43	90,23	65,45	4,38	0,89	46,48	16,60	109,8	1,49	10,19
ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	105,92	68,23	63,68	2,03	0,63	33,77	1,65	69,5	0,91	3,36

Οι μέσες τιμές συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων δεν φαίνεται να διαφοροποιούνται από καλάδα σε καλάδα, τόσο ποιοτικά ως προς την εκατοστιαία αναλογία μετάλλων (Πίνακας 4.5. και Σχήματα 4.5.), όσο και ποσοτικά ως προς τις μέσες τιμές συγκεντρώσεων ανά μέταλλο (Πίνακας 4.4. και Σχήμα 4.4.)

Πίνακας 4.5.: Εκατοστιαία αναλογία βαρέων μετάλλων στις γαρίδες, ανά καλάδα

ΠΟΣΟΣΤΙΑΙΑ ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ						
	ΚΑΛΑΔΑ 1	ΚΑΛΑΔΑ 2	ΚΑΛΑΔΑ 3	ΚΑΛΑΔΑ 4	ΚΑΛΑΔΑ 5	Μ. ΟΡΟΣ
Fe	29.0	29.5	26.3	28.3	27.6	28,1
As	25.6	20.0	19.8	18.5	18.8	20,8
Mn	15.9	20.6	20.2	24.1	20.5	20,4
Zn	15.2	15.6	20.9	16.8	19.8	17,6
Cu	8.3	11.3	10.3	7.9	10.5	9,5
Pb	3.9	1.6	0.6	0.1	0.4	1,4
Ni	1.0	0.5	0.7	1.1	0.5	1,0
Cd	< 0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0,1
Cr	0.2	0.1	0.2	0.4	0.6	0,3
Hg	0,8	0,8	0,9	2,6	1,4	1,3





Σχήματα 4.5.: Εκατοστιαία αναλογία βαρέων μετάλλων ανά καλάδα

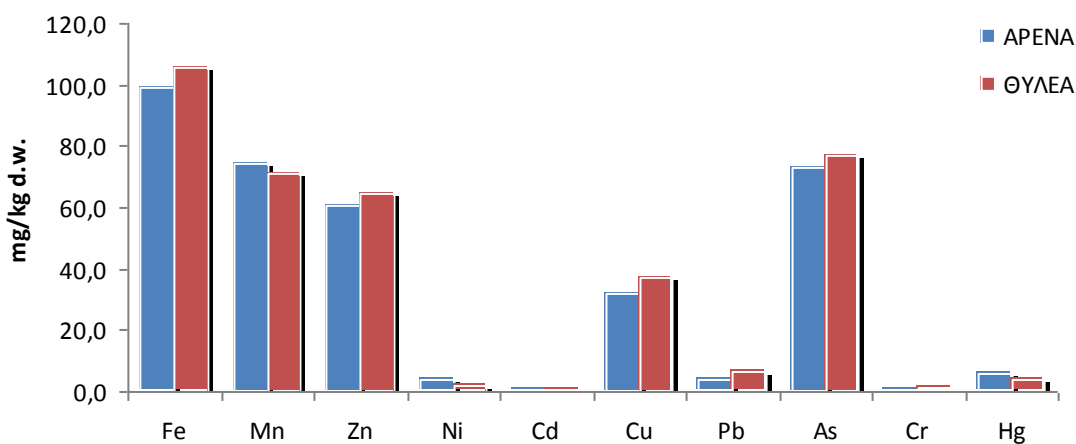
Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.5., η σειρά συγκεντρώσεων των μετάλλων βρέθηκε ως εξής: $Fe > As > Mn > Zn > Cu > Pb > Hg > Ni > Cr > Cd$, με τις τιμές να μην διαφοροποιούνται σημαντικά ως προς την εκατοστιαία αναλογία μετάλλων. Στα διαγράμματα μπορούμε να διακρίνουμε τις τιμές των Fe, Mn, Zn, Cu και As, να

βρίσκονται στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (κύρια μέταλλα) και στις πέντε καλάδες, ενώ το Ni, Pb, Cd και Hg τα συναντάμε σε ιχνοστοιχειακές συγκεντρώσεις (trace metals), κάτω από 5 mg/kg d.w.

Στον Πίνακα 4.6. και το Σχήμα 4.6., γίνεται ομαδοποίηση των μέσων τιμών των συγκεντρώσεων των μετάλλων ανά φύλο. Όπως παρατηρείται, δεν υπάρχει διαφοροποίηση στις τιμές των συγκεντρώσεων, μεταξύ αρσενικών και θηλυκών ατόμων.

Πίνακας 4.6.: Ομαδοποίηση – μέσες τιμές συγκεντρώσεων μετάλλων ανά καλάδα και φύλο

ΟΜΑΔΟΠΟΙΗΣΗ ΑΝΑ ΚΑΛΑΔΑ ΚΑΙ ΦΥΛΛΟ	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	As (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Hg (mg/kg)
ΚΑΛΑΔΑ 1 (Α)	110.2	79.7	58.6	6.4	1.4	28.4	1.4	43.0	1.2	2.5
ΚΑΛΑΔΑ 1 (Θ)	138.7	56.8	72.3	2.4	0.4	42.7	31.8	176.7	0.6	4.2
ΚΑΛΑΔΑ 2 (Α)	139.3	81.9	70.7	4.1	0.6	42.3	12.8	94.9	0.9	5.2
ΚΑΛΑΔΑ 2 (Θ)	104.0	87.6	57.9	0.0	0.0	50.7	0.3	69.5	0.3	1.1
ΚΑΛΑΔΑ 3 (Α)	75.8	56.1	54.8	2.7	0.0	30.9	1.5	65.5	0.4	2.6
ΚΑΛΑΔΑ 3 (Θ)	65.1	52.3	57.0	1.2	0.3	24.3	1.8	40.6	0.4	2.4
ΚΑΛΑΔΑ 4 (Α)	82.8	83.8	58.7	6.0	0.6	30.5	0.0	94.1	0.7	14.9
ΚΑΛΑΔΑ 4 (Θ)	129.0	96.7	67.1	2.6	0.6	28.6	0.0	44.8	2.3	5.5
ΚΑΛΑΔΑ 5 (Α)	87.1	71.1	60.0	1.0	0.8	26.5	2.6	66.9	0.7	3.8
ΚΑΛΑΔΑ 5 (Θ)	91.1	60.9	67.3	2.3	0.6	41.0	0.2	54.2	1.3	5.4
M. TIMEΣ										
ΑΡΕΝΑ	99.0	74.5	60.6	4.0	0.7	31.7	3.7	72.9	0.8	5.8
ΘΥΛΕΑ	105.6	70.9	64.3	1.7	0.4	37.5	6.8	77.1	1.0	3.7



Σχήμα 4.6.: Ομαδοποίηση – μέσες τιμές συγκεντρώσεων μετάλλων ανά φύλο

Οι συγκεντρώσεις Cd και Cr ήταν οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, ενώ οι συγκεντρώσεις Fe ήταν οι υψηλότερες που παρατηρήθηκαν. Οι συγκεντρώσεις του Cd, Cr, Ni, Hg, Pb, Cu, Zn, Mn, As και Fe βρέθηκαν σε επίπεδα 0 έως 1.88, 0 έως 4.16, 0 έως 12.1, 0.64 έως 36,4 , 0 έως 85, 14.4 έως 84.6, 46.4 έως 80.2, 23.30 έως 138, 25.6 έως 355.2 και 49.2 έως 201 mg/kg ξηρού βάρους, αντίστοιχα.

Γενικά η σειρά συγκεντρώσεων των μετάλλων βρέθηκε ως εξής:

$Cd < Cr < Ni < Hg < Pb < Cu < Zn < Mn < As < Fe$

Τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με αυτά των Bat et al. 2013, όπου το Cd βρέθηκε στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ ο Fe στις υψηλότερες.

Χαλκός (Cu)

Οι μέσες συγκεντρώσεις του χαλκού βρέθηκαν 31,7 mg/kg στα αρσενικά και 37,5 mg/kg στα θηλυκά. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας, WHO (1989), πρότεινε όρια για τον Cu τα 30 mg/kg. Στη παρούσα μελέτη οι συγκεντρώσεις χαλκού στη γαρίδα *Parapenaeus longirostris*, είναι υψηλότερες από τα όρια αυτά, με ανώτατη τιμή τα 84,6 mg/kg.

Αυτές οι σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις πιθανόν να οφείλονται στον χαλκό που συνήθως περιέχεται στην αναπνευστική χρωστική των καρκινοειδών (copper-based hemocyanin). Για τον λόγο αυτό στη γαρίδα έχουν καταγραφεί υψηλότερα επίπεδα χαλκού σε σύγκριση με τα ψάρια (Soegianto and Hamami 2007).

Ψευδάργυρος (Zn)

Οι μέσες συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου βρέθηκαν 60,6 mg/kg στα αρσενικά και 64,3 mg/kg στα θηλυκά.

Ο Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας (FAO 1983) πρότεινε όρια για τον Zn τα 30 mg/kg. Η τουρκική νομοθεσία καθορίζει τα ανώτατα επίπεδα τα 50 mg/kg.

Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Mitra et al. 2012, σε εμπορικά σημαντικά μαλακόστρακα στον κόλπο της Βεγγάλης, μεταξύ της Ινδικής χερσονήσου και της ΝΑ. Ασίας, οι συγκεντρώσεις του Zn κυμάνθηκαν από 31,23 έως 98,10 ppm και

παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στις συγκεντρώσεις του, μεταξύ των σταθμών δειγματοληψίας και μεταξύ των ειδών.

Οι θαλάσσιοι οργανισμοί παρουσιάζουν γενικότερα σημαντικές διακυμάνσεις της συγκέντρωσης του Zn, που εξαρτώνται από το είδος και την προέλευση τους (Φυτιάνος 1996).

Οι σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις του Zn, θα μπορούσαν να εξηγηθούν λόγω του ρόλου τους στις ενζυματικές και αναπνευστικές διαδικασίες των υδρόβιων ζώων (Mitra et al. 2012).

Χρώμιο (Cr)

Οι μέσες συγκεντρώσεις του χρωμίου βρέθηκαν 0,8 mg/kg αρσενικά και 1,0 mg/kg στα θηλυκά, πολύ χαμηλότερες από τα ανώτατα επιτρεπτά όρια (50 ppm) που έχει θεσπίσει ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας WHO (1989).

Σύμφωνα με τους Burdon-Jones *et al.* 1975, σε γενικές γραμμές, το χρώμιο σπάνια υπερβαίνει τα 2 μg/g στους βρώσιμους ιστούς των καρκινοειδών και συνήθως είναι λιγότερο από 1 μg/g.

Υδράργυρος (Hg)

Είναι γενικά αποδεκτό ότι τα θαλασσινά αποτελούν μία από τις σημαντικότερες πηγές υδραργύρου στην ανθρώπινη τροφική αλυσίδα.

Η προσωρινή ανεκτή εβδομαδιαία πρόσληψη (1,6 μg/Kg σωματικού βάρους) που θεσπίστηκε με την Ευρωπαϊκή Επιτροπή (2006), οδήγησε σε ρυθμιστικές κατευθυντήριες γραμμές για τις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις υδραργύρου στα θαλασσινά (Baboli and Velayatzadeh 2013). Σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα WHO, FDA, NHMRC και MAFF οι συγκεντρώσεις αυτές είναι 0.5, 0.5, 1, 0.5 mg/Kg αντίστοιχα (WHO 1996, MAFF 1995, Tuzen 2009).

Στην παρούσα μελέτη, οι μέσες συγκεντρώσεις του υδραργύρου βρέθηκαν 5,8 mg/kg στα αρσενικά και 3,7 mg/kg στα θηλυκά, με τον μεγαλύτερο αριθμό των δειγμάτων να ξεπερνάνε τις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις.

Μαγγάνιο (Mn)

Οι μέσες συγκεντρώσεις του μαγγανίου βρέθηκαν 74,5 mg/kg στα αρσενικά και 70,9 mg/kg στα θηλυκά.

Συγκρίνοντας διάφορες μελέτες, οι συγκεντρώσεις του Mn παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις.

Οι Oksuz et al. (2009) βρήκαν πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις Mn στους μυς του *Parapenaeus longirostris* (0,72 mg/kg), ενώ σε άλλη μελέτη η συγκέντρωσή του Mn ήταν από 0,85 έως 1,45 mg/kg (Ozden 2010).

Οι Hossaina και Khan 2001, βρήκαν τις συγκεντρώσεις μαγγανίου σε γαρίδες και αστακούς από τον κόλπο της Βεγγάλης από 3,10 ppm έως 15,2 ppm ενώ οι Adedeji and Okocha 2011 αξιολόγησαν την βιοσυσώρευση του Mn σε γαρίδες από λιμνοθάλασσα και ποταμό της νοτιοδυτικής Νιγηρίας και η συγκέντρωση του βρέθηκε να είναι 94,61 ppm.

Νικέλιο (Ni)

Οι μέσες συγκεντρώσεις του νικελίου βρέθηκαν 4,0 mg/kg στα αρσενικά και 1,7 mg/kg στα θηλυκά, με τα περισσότερα δείγματα να υπερβαίνουν τα επιτρεπτά όρια (0.5 ppm έως 1.0 ppm) του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO 1989).

Αντίστοιχες συγκεντρώσεις νικελίου βρέθηκαν στους βρώσιμους ιστούς της καφέ γαρίδας *Crangon crangon* (Linnaeus, 1758) που συλλέχθηκε από τις ακτές της Σαμψούντας στη Μαύρη Θάλασσα στην Τουρκία το 2010, οι οποίες κυμαίνονταν από 2,0 ppm έως 6,0 ppm (Bat et al. 2013).

Σίδηρος (Fe)

Οι μέσες συγκεντρώσεις του σιδήρου βρέθηκαν 99 mg/kg στα αρσενικά και 105.6 mg/kg στα θηλυκά.

Ο FAO / WHO (1999) έχει θέσει όρια για την πρόσληψη βαρέων μετάλλων με βάση το σωματικό βάρος. Για ένα μέσο ενήλικα (60 kg σωματικού βάρους), η προσωρινή ανεκτή ημερήσια πρόσληψη σιδήρου είναι 48 mg (FAO / WHO 1999).

Η μέγιστη αποδεκτή συγκέντρωση που έχει θεσπίσει ο WHO 1989 για τη γαρίδα, είναι τα 100 ppm.

Κάδμιο (Cd)

Οι μέσες συγκεντρώσεις του καδμίου βρέθηκαν 0,7 mg/kg στα αρσενικά και 0,4 mg/kg στα θηλυκά.

Τα διεθνή πρότυπα WHO, FDA, NHMRC και UKMAF προτείνουν ανώτατες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις Cd τα 0.2, 2, 0.5, 0.2 mg/kg αντίστοιχα (WHO 1996, MAFF 1995, Tuzen 2009).

Οι Mitra et al. 2010 μελέτησαν τον μυϊκό ιστό πέντε βρώσιμων ειδών γαρίδας (*Penaeus monodon*, *Penaeus indicus*, *Penaeus semisulcatus*, *Penaeus marguensis* and *Metapenaeus brevicornis*) που συλλέχθηκαν από το κατώτερο τμήμα του ποταμού Γάγγη και οι συγκεντρώσεις του καδμίου κυμάνθηκαν στα 3,66 ppm.

Μόλυβδος (Pb)

Οι μέσες συγκεντρώσεις του μολύβδου βρέθηκαν 3,7 mg/kg στα αρσενικά και 6,8 mg/kg στα θηλυκά.

Εκτός των δύο ακραίων τιμών στα δείγματα No 4 και No 8 (85,0 και 38,4 mg/kg αντίστοιχα), οι συγκεντρώσεις μολύβδου βρέθηκαν μικρότερες ή ελάχιστα υψηλότερες από τα ανώτατα επιτρεπτά όρια (2,0 mg/kg) που προτείνει ο Οργανισμός Τυποποίησης Σαουδικής Αραβίας (Saudi Arabian Standards Organization, SASO 1977).

Η μικρή χρονική περίοδος κατανάλωσης τροφής σε σχέση με το ρυθμό ανάπτυξης, φαίνεται να είναι ο κύριος λόγος για τα χαμηλά επίπεδα Pb και Cd σε αυτό το είδος (Bat et al. 2013).

Η χαμηλές συγκεντρώσεις μολύβδου (Pb) μπορεί να οφείλονται της στην ικανότητα των δεκαπόδων να απελευθερώνουν ενεργά μόλυβδο στο περιβάλλον (Marx and Brunner 1998).

Αρσενικό (As)

Οι μέσες συγκεντρώσεις του αρσενικού βρέθηκαν 72.9 mg/kg στα αρσενικά και 77.1 mg/kg στα θηλυκά, όταν ο Οργανισμός Τυποποίησης Σαουδικής Αραβίας (Saudi Arabian Standards Organization, SASO 1977), προτείνει ανώτατο επιτρεπτό όριο το 1.0 mg/kg.

Παρά το γεγονός ότι το αρσενικό έχει αρκετές οξειδωτικές καταστάσεις, στη χημική μορφή που συνήθως απαντάται στο περιβάλλον δεν είναι ιδιαίτερα τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς. Αξιόλογες συγκεντρώσεις αρσενικού και με συχνά μεγάλες διακυμάνσεις, απαντώνται στους περισσότερους θαλάσσιους οργανισμούς (Denton et al. 2006).

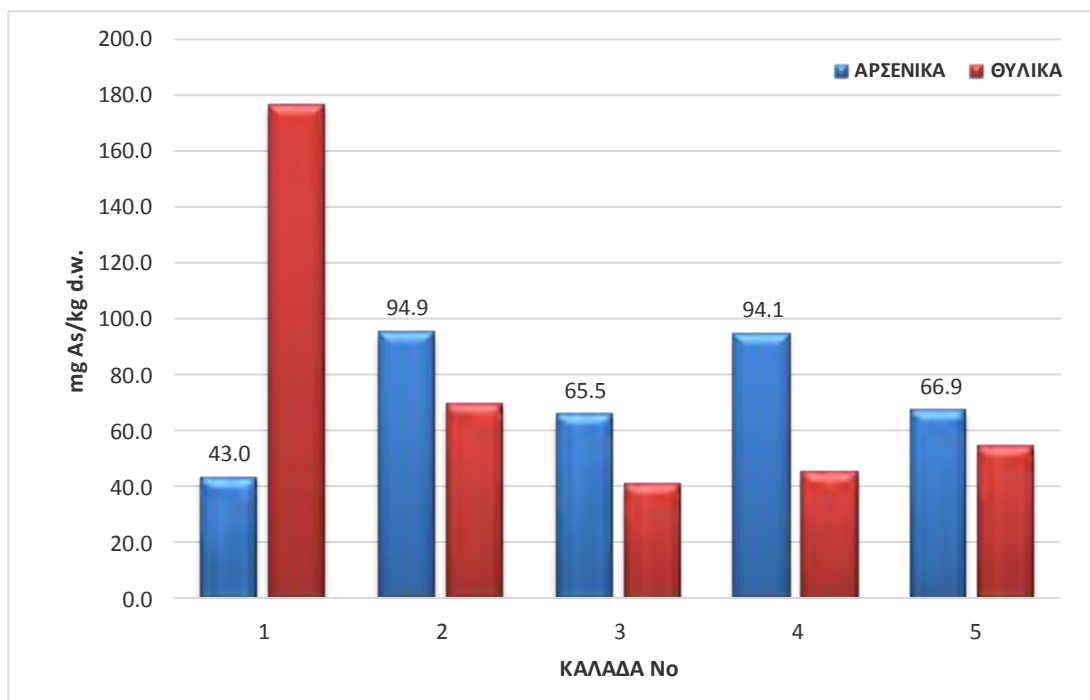
Στον Πίνακα 4.7. και το Σχήμα 4.7., βλέπουμε τις μέσες τιμές συγκεντρώσεων αρσενικού (As) ανά καλάδα και φύλο.

Πίνακας 4.7.: Μέσες τιμές συγκεντρώσεων αρσενικού ανά καλάδα και φύλο
(mg As / kg d.w.)

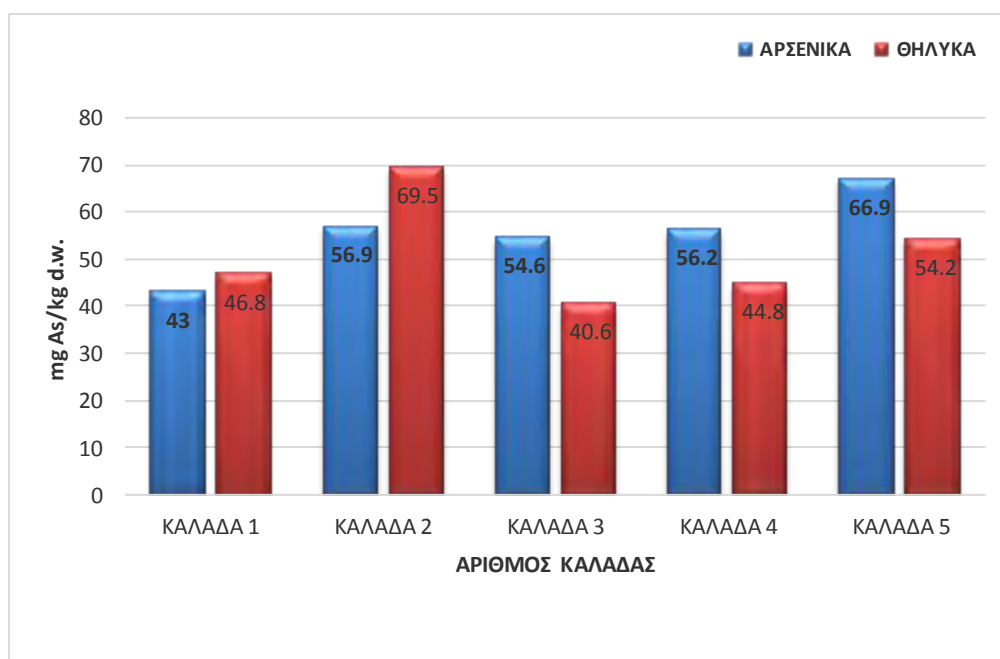
ΑΡΣΕΝΙΚΑ					ΘΗΛΕΑ				
ΚΑΛΑΔΑ	Mean	SD	Mean	SD	ΚΑΛΑΔΑ	Mean	SD	Mean	SD
1	43	15.3	72.9	38	1	176.7	159.9	77.1	80.5
2	94.9	66			2	69.5	12.4		
3	65.5	28			3	40.6	9.9		
4	94.1	37.2			4	44.8	4.9		
5	66.9	21.2			5	54.2	16.4		

Όσον αφορά τις μέσες συγκεντρώσεις αρσενικών και θηλυκών, δεν διαφέρουν σημαντικά, με τα αρσενικά να έχουν μέση συγκέντρωση 72.9 mg As / kg d.w. και τα θηλυκά 77.1 mg As / kg d.w.

Τις μέσες συγκεντρώσεις στις καλάδες Νο1, Νο2 και Νο4 επηρεάζουν οι ακραίες τιμές τεσσάρων δειγμάτων (Δείγματα K₁₄: 355.2 mg As/kg, K₁₅: 128 mg As/kg, K₂₂: 171 mg As/kg, K₄₁: 130.6 mg As/kg). Στο Σχήμα 4.7. βλέπουμε τις μέσες τιμές συγκεντρώσεων αρσενικού (As) ανά καλάδα και φύλο συμπεριλαμβανομένων των ακραίων τιμών, ενώ στο Σχήμα 4.8, έχουν αφαιρεθεί οι ακραίες τιμές.



Σχήμα 4.7.: Μέσες τιμές συγκεντρώσεων αρσενικού (As) ανά καλάδα και φύλο



Σχήμα 4.8.: Μέσες τιμές συγκεντρώσεων αρσενικού (As) ανά καλάδα και φύλο
(Έχουν αφαιρεθεί οι ακραίες τιμές)

Οι μέσες συγκεντρώσεις αρσενικού (As) δε φαίνεται να διαφοροποιούνται από καλάδα σε καλάδα και μεταξύ των δύο φύλων. Στο Σχήμα 4.8, βλέπουμε τις μέσες τιμές συγκεντρώσεων αρσενικού (As), με ακόμα μικρότερες αποκλίσεις μεταξύ των καλάδων και των δύο φύλων, ύστερα από αφαίρεση των ακραίων τιμών (άνω των 100 mg As/kg) Οι ακραίες τιμές που αφαιρέθηκαν παρατηρήθηκαν στα δείγματα K₁₄: 355.2 mg As/kg, K₁₅: 128 mg As/kg, K₂₂: 171 mg As/kg, K₄₁: 130.6 mg As/kg.

4.2. Συγκριτικά Στοιχεία

4.2.1 Συσχέτιση μορφολογικών χαρακτηριστικών και φύλου με συγκεντρώσεις μετάλλων.

Συγκρίνοντας τα μορφολογικά χαρακτηριστικά (βάρος, μήκος κεφαλοθώρακα) και το φύλο των ατόμων, δε βρέθηκε συσχέτιση με της συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων γενικά μπορεί να κυμαίνονται αρκετά και μεταξύ οργανισμών ίδιου μεγέθους και φύλου, καθώς της και λόγω εποχιακών μεταβολών (Φυτιάνος 1996). Της, μπορεί να υπάρχουν διαφορές μεταξύ διαφορετικών ειδών και μεταξύ οργανισμών του ίδιου είδους, ενώ ακόμη και μεταξύ οργανισμών της της ψαριάς οι συγκεντρώσεις μπορεί να διαφέρουν (Steiner-Asiedu et al. 1991).

Σύμφωνα με της Canli and Atli 2003 και Anan *et al.* 2005, η ανάπτυξη (βάρος σώματος, μήκος και ηλικία) οδηγεί σε μείωση της περιεκτικότητας σε μέταλλα και έχει αναφερθεί για πολλά είδη αλιευμάτων. Οι Nussey *et al.* (2000) ανακοίνωσαν ότι η συσσώρευση των μετάλλων (Cr, Mn, Ni και Pb) μειώθηκε με την αύξηση του μήκους του είδους *Labeo umbratus*. Οι Widianarko *et al.* (2000) εξέτασαν τη σχέση μεταξύ της περιεκτικότητας σε μέταλλα (Pb, Zn, Cu) και του μεγέθους του είδους *Poecilia reticulata* και διαπίστωσαν ότι υπήρξε σημαντική μείωση στην περιεκτικότητα σε μόλυβδο με την αύξηση του σώματος, ενώ η περιεκτικότητα σε χαλκό και ψευδάργυρο δεν έδειξε εξάρτηση από το βάρος του σώματος.

Κατά συνέπεια, η συσσώρευση των μετάλλων φαίνεται ότι είτε δεν επηρεάζεται από τα μορφολογικά χαρακτηριστικά, είτε είναι υψηλότερη στα νεότερα αλιεύματα από ότι στα μεγαλύτερα σε ηλικία.

Όσον αφορά την περιεκτικότητα των ιστών σε μέταλλα, σύμφωνα με της Canli and Atli, 2003, είναι σταθερή μετά από μία ηλικία.

Η συσσώρευση των μετάλλων σε έναν οργανισμό είναι αποτέλεσμα της διαφοράς μεταξύ της πρόσληψης και της απομάκρυνσης των μετάλλων από τον οργανισμό. Εάν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο νερό είναι υψηλότερες από τα φυσιολογικά επίπεδα, δεν υφίσταται η διάλυση των μετάλλων της ιστούς λόγω της ανάπτυξης ή/και της χαμηλής μεταβολικής δραστηριότητας στα μεγαλύτερα σε ηλικία αλιεύματα. Σε αυτήν την περίπτωση, μπορεί να παρατηρηθεί συνεχιζόμενη συσσώρευση των μετάλλων και μπορούν να υπάρξουν θετικές σχέσεις μεταξύ του μεγέθους και της περιεκτικότητας των ιστών σε μέταλλα (Canli and Atli 2003, Celic and Oehlenchlager 2007).

4.2.2. Σύγκριση συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στο σώμα της γαρίδας με την συγκέντρωσή τους στο ίζημα.

Η παρουσία βαρέων μετάλλων διαπιστώθηκε και στα ιζήματα της περιοχής από μελέτες των Skordas et al. 2009. Η έρευνα επικεντρώθηκε στα χημικά στοιχεία As, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn τα οποία εμφάνισαν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις στο ίζημα και τα οποία μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα τοξικότητας στους οργανισμούς.

Η γεωχημεία των ιζημάτων παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη συσσώρευση των μετάλλων στις γαρίδες, καθώς αποτελεί το περιβάλλον διαβίωσής τους αλλά και λόγω των διατροφικών συνηθειών τους (Mitra et al. 2012).

Αυτό πιθανόν να αιτιολογεί τις υψηλές τιμές βαρέων μετάλλων στη γαρίδα *Parapenaeus longirostris*, καθώς κατοικεί σε αμμώδεις – λασπώδεις πυθμένες (Tom et al. 1988) και θεωρείται ενεργός θηρευτής βενθικών, βενθικών και ενδοβενθικών θηραμάτων, κυρίως πολυχαίτων (Kapiris 2004), επομένως υπάρχει άμεση αλληλεπίδραση με το ίζημα.

Πιο συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα βενθικά επιφανειακά ιζήματα του Παγασητικού κόλπου, βρέθηκαν ως εξής: του αρσενικού (As) κυμαίνεται από 7 έως 75 ppm με μέση τιμή 24 ppm και μέγιστη στην περιοχή της Αγριάς, του κοβαλτίου

(Co) 7 – 29 (19), του χρωμίου (Cr) 66-463 (210) με μέγιστη τιμή στη περιοχή του Χόρτου, του χαλκού (Cu) 1049 (28), του σιδήρου (Fe) 1,93%-4,99% (3,27%), του νικελίου (Ni) 35 - 272 (139) με μέγιστη τιμή στη περιοχή του Χόρτου, του μολύβδου (Pb) 6-42 (23) και τέλος του ψευδαργύρου (Zn) από 38 έως 132 ppm με μέση τιμή 74,5 ppm. Από τα μέταλλα που αναλύθηκαν, μόνο για τρία (As, Cr και Ni), οι συγκεντρώσεις υπερβαίνουν τα δύο κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ενώ σε κανένα από τα δείγματα στην περιοχή έρευνας δεν προσδιορίστηκε τιμή αρσενικού, χρωμίου και νικελίου μεγαλύτερη του ορίου αποκατάστασης (Skordas et al. 2009).

Στον Πίνακα 4.8. βλέπουμε τις μέσες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα ιζήματα του Παγασητικού Κόλπου, σε σχέση με την ανώτατη αποδεκτή τιμή για λήψη μέτρων αποκατάστασης, και σε σχέση με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στις γαρίδες *P.longirostris* του Παγασητικού Κόλπου.

Πίνακας 4.8.: Μέσες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα ιζήματα και στις γαρίδες *P.longirostris* του Παγασητικού Κόλπου

	ΜΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΣΤΟ ΙΖΗΜΑ (Skordas et al. 2009)	Ανώτατη αποδεκτή τιμή για λήψη μέτρων αποκατάστασης*	ΜΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΣΤΙΣ ΓΑΡΙΔΕΣ
Fe (mg/kg)	3,27%	–	102,3
Mn (mg/kg)	–	–	72,7
Zn (mg/kg)	74,5	960	62,45
Ni (mg/kg)	139	–	2,86
Cd (mg/kg)	–	–	0,53
Cu (mg/kg)	28	390	34,59
Pb (mg/kg)	23	530	5,24
As (mg/kg)	24	93	75,0
Cr (mg/kg)	210	270	0,89
Hg (mg/kg)	–	–	4,76

* Σύμφωνα με τη νομοθεσία EPA (WAC 173-204-420 και WAC 173-204-250)

Σε κανένα από τα ιζήματα στην περιοχή έρευνας δεν προσδιορίστηκε τιμή αρσενικού, χρωμίου και νικελίου μεγαλύτερη του ορίου αποκατάστασης. Η προέλευση και η κατανομή του νικελίου όπως και του χρωμίου στα επιφανειακά θαλάσσια ιζήματα ελέγχεται από πετρολογικούς λόγους και πιθανότατα να προέρχεται από την

αποσάθρωση των υπερβασικών πετρωμάτων που εμφανίζονται στην περιοχή έρευνας (Skordas et al. 2009).

4.2.3. Σύγκριση αποτελεσμάτων άλλες μελέτες

Τα αποτελέσματα της μελέτης συγκρίθηκαν με αυτά μεταπτυχιακής διατριβής του Χαροκόπειου Πανεπιστημίου, σε γαρίδες του ίδιου είδους (*Parapenaeus longirostris*) της Μεσογείου (Πίνακας 4.8.).

Πίνακας 4.9.: Συγκριτικά στοιχεία με Μεταπτυχιακή διατριβή Χαροκόπειου Πανεπιστημίου. Αβραμίδου Σ. (2012)

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΠΙ ΞΗΡΟΥ (Αβραμίδου 2011)		ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΠΙ ΞΗΡΟΥ (Παρούσα μελέτη)	
	Μ.ΟΡΟΣ (mg/kg)	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛ. SD ± mg/kg	Μ.ΟΡΟΣ (mg/kg)	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛ. SD ±mg/kg
Cr (mg/kg)	0.94	0.27	0.89	0.8
Cu (mg/kg)	40.7	1.2	34.59	16.1
Pb (mg/kg)	0.55	0.11	5.24	16.6
Ni (mg/kg)	2.17	0.57	2.86	3.2
Fe (mg/kg)	239	76	102.31	38.6
Zn (mg/kg)	52.9	4.2	62.45	7.9
Cd (mg/kg)	1.011	0.34	0.52	5.2
Hg (mg/kg)	0.194	0.192	4.76	6.4
As (mg/kg)	N/A	N/A	75	61.9
Mn (mg/kg)	N/A	N/A	72.68	22.3

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.9., οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων δεν είχαν μεγάλες διακυμάνσεις ανάμεσα της δύο μελέτες, με ποσοστά σύγκρισης μεταξύ των δύο μελετών: 94,68% για το Cr, 84,99% για τον Cu, 131,80% για το Ni, 42,81% για τον Fe, 118,05% για τον Zn και 52,42% για το Cd.

Μεγάλες διαφορές εντοπίστηκαν της συγκεντρώσεις του Pb και του Hg, με αρκετά αυξημένες συγκεντρώσεις στην παρούσα μελέτη.

4.2.4. Σύγκριση βάση περιοχής αλίευσης, φύλου και τμημάτων σώματος.

Αφού τα σχεδόν ιδίου μεγέθους άτομα (του Παγασητικού Κόλπου) διαιρέθηκαν σε κεφαλοθώρακα και ουραίο τμήμα και συνενώθηκαν ανά φύλο και τμήμα σώματος, προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις μολύβδου (Pb) και αρσενικού (As) στα τέσσερα σύνθετα δείγματα (composite samples) που προέκυψαν:

1. Κεφαλοθώρακες αρσενικών
2. Κεφαλοθώρακες θηλυκών
3. Ουραίο τμήμα αρσενικών
4. Ουραίο τμήμα θηλυκών

Στους Πίνακες 4.8. και 4.9., καταγράφονται τα πρωτογενή στοιχεία των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων μολύβδου (Pb) και αρσενικού (As) στα τέσσερα σύνθετα (μικτά) δείγματα.

Πίνακας 4.10.: Στοιχεία μετρήσεων As στα τέσσερα σύνθετα τμήματα γαρίδων.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ **Μέθοδος :** Electrothermal CS-AAS
 ΣΕ ΓΑΡΙΔΕΣ (Graphite furnace)
 ΑΡΗΑ 3113 Α,Β,Γ, 22th Ed.

ΔΙΑΤΑΞΗ Contra700 **Ημερομ. Αναλ. :** 8/1/2014

ΜΕΤΡ. ΣΤΟΙΧΕΙΟ As **ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΤΗΣ :**

ΔΕΙΓΜΑ (Sample)	ΖΥΓΙΣΘ. ΠΟΣΟΤΗΣ ΣΤΕΡΕΟΥ <i>g</i>	ΤΕΛΙΚΟΣ ΟΓΚΟΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ <i>ml</i>	ΑΡΑΙΩΣΗ ΔΙΑΥΜΑΤΟΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ <i>1 : X</i>	ΜΕΤΡΗΣΗ <i>μg/l</i>	ΤΕΛΙΚΟ ΑΠΟΤΕΛ. <i>mg/kg</i>	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ
No 1	1.00	100	10	68.3	68.3	ΜΙΚΤΟ ΔΕΙΓΜΑ ΑΠΟ ΚΕΦΑΛΟΘΩΡΑΚΑ ΑΡΣΕΝΙΚΩΝ (ΚΑΛΑΔΩΝ 1-5)
No 2	1.00	100	10	75.7	75.7	ΜΙΚΤΟ ΔΕΙΓΜΑ ΑΠΟ ΚΕΦΑΛΟΘΩΡΑΚΑ ΘΗΛΥΚΩΝ (ΚΑΛΑΔΩΝ 1-5)
No 3	1.00	100	10	23.3	23.3	ΜΙΚΤΟ ΔΕΙΓΜΑ ΑΠΟ ΟΥΡΑ ΑΡΣΕΝΙΚΩΝ (ΚΑΛΑΔΩΝ 1-5)
No 4	1.00	100	10	27.4	27.4	ΜΙΚΤΟ ΔΕΙΓΜΑ ΑΠΟ ΟΥΡΑ ΘΗΛΥΚΩΝ (ΚΑΛΑΔΩΝ 1-5)

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

LOD = 1 mg/kg d.w.					
RL = 3 mg/kg					
	ΜΙΚΤΟ	ΑΡΣΕΝΙΚΑ	ΘΗΛΥΚΑ		
Μ. ΤΙΜΗ ΚΕΦΑΛΟΘ.	72.0	68.3	75.7	mg/kg d.w.	
Μ. ΤΙΜΗ ΟΥΡΑΣ	25.4	23.3	27.4	mg/kg d.w.	
ΠΟΣΟΣΤΟ	35.2%	34.1%	36.2%		
Μ. ΤΙΜΗ ΟΛ. ΔΕΙΓΜ	48.7	45.8	51.6	mg/kg d.w.	
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ					
ΧΩΝΕΥΣΗ ΣΤΕΡΕΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΕ π. HNO ₃ /H ₂ O ₂ . Συμπλήρωση όγκου στα 100 ml, μετά την διήθηση Οι αραιώσεις του αρχικού διαλύματος χώνευσης έγιναν σε 0.5% HNO ₃ (EPA 3050B)					

Πίνακας 4.11.: Στοιχεία μετρήσεων Pb στα τέσσερα σύνθετα τμήματα γαρίδων.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ	ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΓΑΡΙΔΕΣ	Μέθοδος :	Electrothermal CS-AAS (Graphite furnace) ΑΡΗΑ 3113 Α,Β,С, 22th Ed.
ΔΙΑΤΑΞΗ	ContrA700	Ημερομ. Αναλ. :	8/1/2014
ΜΕΤΡ. ΣΤΟΙΧΕΙΟ	Pb	ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΤΗΣ :	

ΔΕΙΓΜΑ (Sample)	ΖΥΓΙΣΘ. ΠΟΣΟΤΗΣ ΣΤΕΡΕΟΥ <i>g</i>	ΤΕΛΙΚΟΣ ΟΓΚΟΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ <i>ml</i>	ΑΡΑΙΩΣΗ ΔΙΑΥΜΑΤΟΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ <i>1 : X</i>	ΜΕΤΡΗΣΗ <i>μg/l</i>	ΤΕΛΙΚΟ ΑΠΟΤΕΛ. <i>mg/kg</i>	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ
No 1	1.00	100	10	19.53	19.5	ΜΙΚΤΟ ΔΕΙΓΜΑ ΑΠΟ ΚΕΦΑΛΟΘΩΡΑΚΑ ΑΡΣΕΝΙΚΩΝ (ΚΑΛΑΔΩΝ 1-5)
No 2	1.00	100	10	22.35	22.4	ΜΙΚΤΟ ΔΕΙΓΜΑ ΑΠΟ ΚΕΦΑΛΟΘΩΡΑΚΑ ΘΗΛΥΚΩΝ (ΚΑΛΑΔΩΝ 1-5)
No 3	1.00	100	10	3.03	3.0	ΜΙΚΤΟ ΔΕΙΓΜΑ ΑΠΟ ΟΥΡΑ ΑΡΣΕΝΙΚΩΝ (ΚΑΛΑΔΩΝ 1-5)
No 4	1.00	100	10	2.67	2.7	ΜΙΚΤΟ ΔΕΙΓΜΑ ΑΠΟ ΟΥΡΑ ΘΗΛΥΚΩΝ (ΚΑΛΑΔΩΝ 1-5)

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

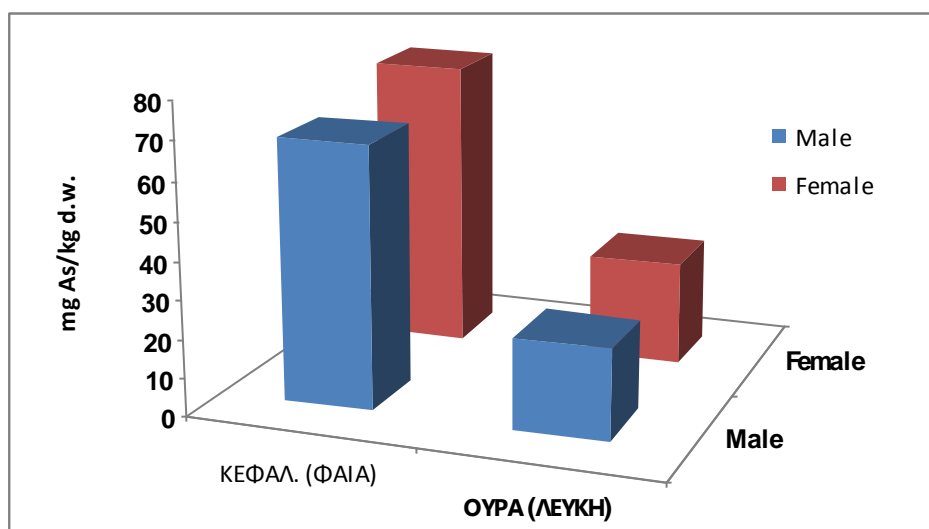
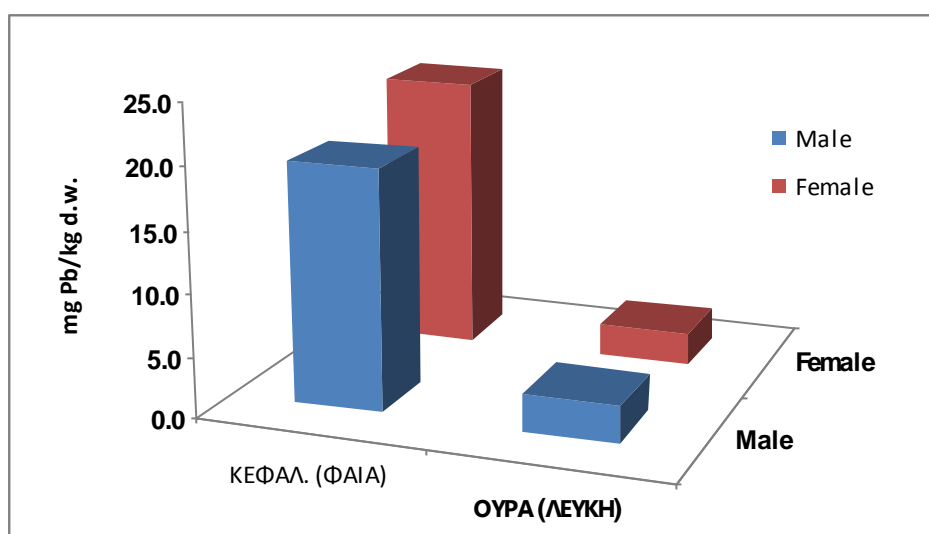
LOD = 0,2 mg/kg d.w.				
RL = 0,5 mg/kg				
	ΜΙΚΤΟ	ΑΡΣΕΝΙΚΑ	ΘΥΛΙΚΑ	
Μ. ΤΙΜΗ ΚΕΦΑΛΟΘ.	20.9	19.5	22.4	mg/kg d.w.
Μ. ΤΙΜΗ ΟΥΡΑΣ	2.9	3.0	2.7	mg/kg d.w.
ΠΟΣΟΣΤΟ	13.6%	15.5%	11.9%	
Μ. ΤΙΜΗ ΟΛ. ΔΕΙΓΜ	11.9	11.3	12.5	mg/kg d.w.
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ				
ΧΩΝΕΥΣΗ ΣΤΕΡΕΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΕ π. HNO ₃ /H ₂ O ₂ . Συμπλήρωση όγκου στα 100 ml, μετά την διήθηση Οι αραιώσεις του αρχικού διαλύματος χώνευσης έγιναν σε 0.5% HNO ₃ (ΕΡΑ 3050B)				

Πίνακας 4.12.: Σχέσεις As και Pb σε κεφαλοθώρακα και ουραίο τμήμα

Περιεκτικότητα (mg/kg d.w.) των:		Pb	As	Pb	As
ΑΡΣΕΝΙΚΑ	ΚΕΦΑΛΟΘ. (ΦΑΙΑ)	19.5	68.3	11.3	45.8
	ΟΥΡΑ (ΛΕΥΚΗ)	3.0	23.3		
ΘΗΛΥΚΑ	ΚΕΦΑΛΟΘ. (ΦΑΙΑ)	22.4	75.7	12.5	51.6
	ΟΥΡΑ (ΛΕΥΚΗ)	2.7	27.4		

Στον Πίνακα 4.12., συγκρίνοντας τα δύο τμήματα της γαρίδας (ουραίο τμήμα και κεφαλοθώρακα), παρατηρείται μεγάλη διαφορά μεταξύ τους, με τη σχετική αναλογία συγκεντρώσεως αρσενικού (As) να είναι 1:2.5 – 1:3.0 και του μολύβδου (Pb) 1:6.5 – 1:8.0.

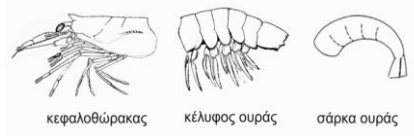
Στα διαγράμματα που ακολουθούν (Σχήμα 4.9.) γίνεται σύγκριση των συγκεντρώσεων του Pb και του As ανά τμήμα σώματος (κεφαλοθώρακας – ουραίο τμήμα) και ανά φύλο, με τις συγκεντρώσεις των μετάλλων εμφανώς αυξημένες στον κεφαλοθώρακα και χωρίς σημαντικές διαφορές μεταξύ των δύο φύλων.



Σχήμα 4.9.: Συγκεντρώσεις Pb και As ανά τμήμα σώματος (κεφαλοθώρακας – ουραίο τμήμα) και ανά φύλο.

Στον Πίνακα 4.13. φαίνονται τα πρωτογενή στοιχεία των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν, για τον προσδιορισμό του αρσενικού (As), στα 7 σύνθετα δείγματα που προέκυψαν από τις γαρίδες που αλιεύτηκαν εκτός Παρασητικού Κόλπου (Περιοχή Πλατανιά).

Πίνακας 4.13.: Μετρήσεις As σε γαρίδες από την περιοχή του Πλατανιά.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΓΑΡΙΔΕΣ ΑΠΟ ΠΛΑΤΑΝΙΑ (ΕΚΤΟΣ ΠΑΓΑΣΗΤΙΚΟΥ)							Μέθοδος : Electrothermal CS-AAS (Graphite furnace) ARHA 3113 A,B,C, 22th Ed.																
ΔΙΑΤΑΞΗ ContrA700							Ημερομ. Αναλυσης : 10/1/2014																
ΣΤΟΙΧΕΙΟ As							ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΤΗΣ : Pd(NO ₃) ₂ 1%																
ΔΕΙΓΜΑ (Sample)	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΖΥΓΙΣΘ. ΠΟΣΟΤΗΣ ΣΤΕΡΕΟΥ	ΤΕΛΙΚΟΣ ΟΓΚΟΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ	ΑΡΑΙΩΣΗ ΔΙΑΥΜΑΤΟΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ	ΜΕΤΡΗΣΗ	ΤΕΛΙΚΟ ΑΠΟΤΕΛ.																	
		g	ml	1 : X	μg/l	mg/kg																	
No 1	ΝΩΠΕΣ ΑΠΟ ΠΛΑΤΑΝΙΑ	1,00	100	10	48	48,0	<table><tr><td colspan="2">ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΤΜΗΜΑΤΩΝ %</td><td>mg/kg d.w. ΓΑΡΙΔΑΣ</td><td>ΜΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ mg/kg .d.w. ΑΤΟΜΟΥ</td></tr><tr><td>ΣΑΡΚΑ ΟΥΡΑΣ</td><td>70</td><td>23,0</td><td rowspan="3">46,6</td></tr><tr><td>ΚΕΛΥΦΗ ΟΥΡΑΣ</td><td>5</td><td>1,7</td></tr><tr><td>ΚΡΕΦΑΛΟΘΩΡΑΚΑΣ</td><td>25</td><td>21,9</td></tr></table>			ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΤΜΗΜΑΤΩΝ %		mg/kg d.w. ΓΑΡΙΔΑΣ	ΜΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ mg/kg .d.w. ΑΤΟΜΟΥ	ΣΑΡΚΑ ΟΥΡΑΣ	70	23,0	46,6	ΚΕΛΥΦΗ ΟΥΡΑΣ	5	1,7	ΚΡΕΦΑΛΟΘΩΡΑΚΑΣ	25	21,9
ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΤΜΗΜΑΤΩΝ %		mg/kg d.w. ΓΑΡΙΔΑΣ	ΜΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ mg/kg .d.w. ΑΤΟΜΟΥ																				
ΣΑΡΚΑ ΟΥΡΑΣ	70	23,0	46,6																				
ΚΕΛΥΦΗ ΟΥΡΑΣ	5	1,7																					
ΚΡΕΦΑΛΟΘΩΡΑΚΑΣ	25	21,9																					
No 2	ΝΩΠΕΣ ΑΠΟ ΠΛΑΤΑΝΙΑ	1,00	100	10	57,9	57,9																	
No 3	ΘΥΛΙΚΑ - ΦΑΓΩΜΕΝΑ	1,00	100	10	46,5	46,5																	
No 4	ΘΥΛΙΚΑ - ΝΗΣΤΙΚΑ	1,00	100	10	38,3	38,3																	
No 5	ΑΡΣΕΝΙΚΑ - ΣΑΡΚΑ ΟΥΡΑΣ	1,00	100	10	32,8	32,8																	
No 6	ΑΡΣΕΝΙΚΑ - ΚΕΛΥΦΗ	1,00	100	10	34,5	34,5																	
No 7	ΑΡΣΕΝΙΚΑ ΚΕΦΑΛΟΘΩΡΑΚΕΣ	1,00	100	10	87,7	87,7																	
ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ																							
LOD = 2 mg/kg d.w.																							
RL = 5 mg/kg																							

Υπολογιστικά από τα τρία τμήματα που διαχωρίστηκαν τα άτομα (δείγματα No 5, No 6 και No 7), η μέση συγκέντρωση As / άτομο είναι 46,6 mg/kg d.w. Η τιμή αυτή συμπίπτει με την συγκέντρωση που βρέθηκε στο σύνθετο δείγμα No 1 (48,0 mg As/kg d.w), που αποτελούνταν από ολόκληρα τα σώματα των ατόμων (Πίνακας 4.11.)

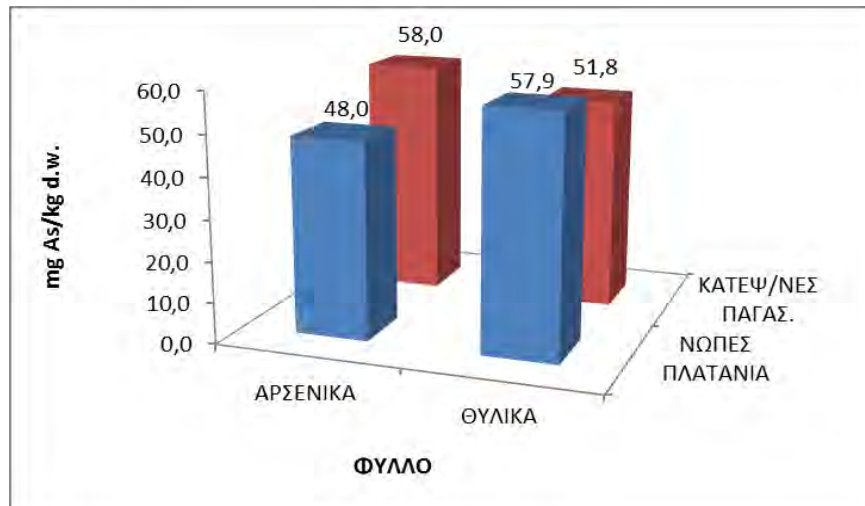
Πίνακας 4.14.: Συγκριτικός πίνακας συγκεντρώσεων αρσενικού (As) στις γαρίδες
Παγασητικού Κόλπου και περιοχής Πλατανιά.

	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg As/kg)	
	ΓΑΡΙΔΕΣ ΠΛΑΤΑΝΙΑ	ΓΑΡΙΔΕΣ ΠΑΓΑΣΗΤΙΚΟΥ
ΜΕΣΟ ΜΕΓΕΘΟΣ ΑΡΣΕΝΙΚΩΝ	48,0	58,0 *
ΜΕΣΟ ΜΕΓΕΘΟΣ ΘΗΛΥΚΩΝ	57,9	51,8 *
ΑΡΣΕΝΙΚΑ (ΚΕΦΑΛΟΘΩΡ.)	87,7	68,3
ΑΡΣΕΝΙΚΑ (ΟΥΡΕΣ)	32,9	23,3
ΘΗΛΥΚΑ ΦΑΓΩΜΕΝΑ	46,5	–
ΘΗΛΥΚΑ ΝΗΣΤΙΚΑ	38,3	–
ΑΡΣΕΝΙΚΑ (ΣΑΡΚΑ ΟΥΡΑΣ)	32,8	–
ΑΡΣΕΝΙΚΑ (ΚΕΛΥΦΗ)	34,5	–

* Έχουν εξαιρεθεί οι ακραίες τιμές (> 100 mg/kg)

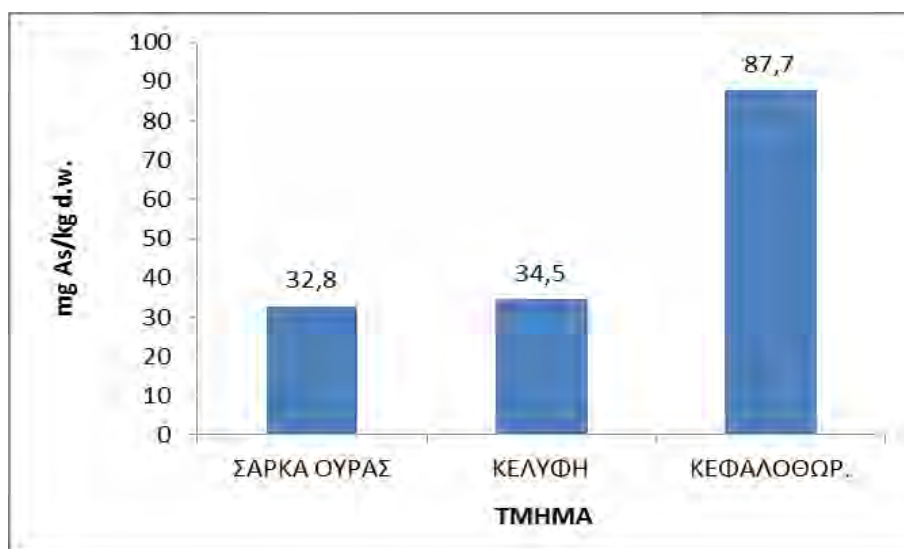
Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις As (Πίνακας 4.14. και Σχήμα 4.10.), δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των ειδών που αλιεύτηκαν εντός και εκτός Παγασητικού.

Επίσης, σημαντικές διαφορές δεν παρατηρούνται μεταξύ αρσενικών και θηλυκών ατόμων (Αρσενικά Παγασητικού: 58,0 mg /kg, Θηλυκά Παγασητικού: 51,8 mg/kg, Αρσενικά Πλατανιά: 48,0 mg/kg, Θηλυκά Πλατανιά: 57,9 mg/kg).



Σχήμα 4.10.: Συγκεντρώσεις As σε αρσενικά και θηλυκά άτομα που αλιεύτηκαν εντός και εκτός Παγασητικού Κόλπου.

Όσον αφορά τα τρία τμήματα του σώματος, δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά στις συγκεντρώσεις του αρσενικού (As) στα κελύφη και στη σάρκα (βρώσιμο τμήμα), αλλά παρατηρείται μεγάλη διαφορά μεταξύ της ουράς και του κεφαλοθώρακα, με τη σχετική αναλογία συγκέντρωσης αρσενικού (As) να παραμένει 1: 2.5 – 1: 3.0.

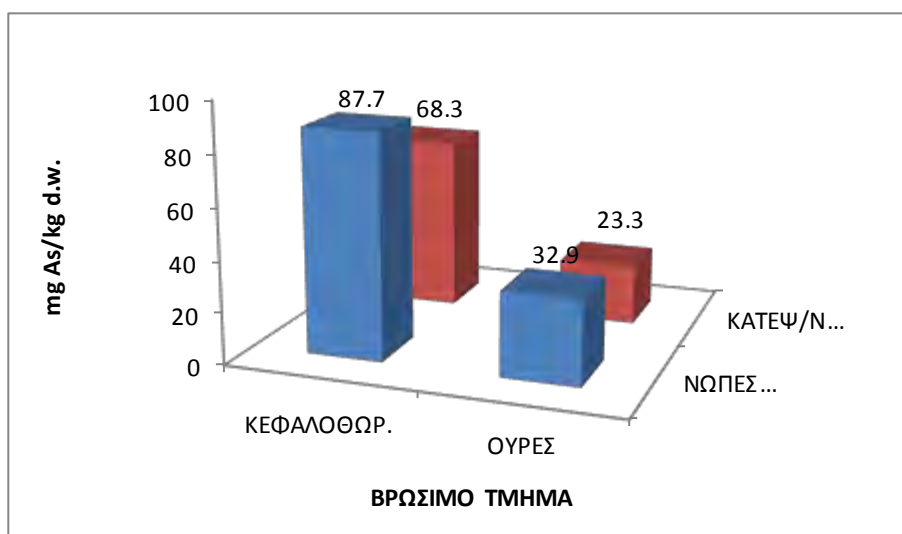


Σχήμα 4.11.: Συγκεντρώσεις αρσενικού (As) στη σάρκα, τα κελύφη και τον κεφαλοθώρακα

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων, και στη συγκεκριμένη περίπτωση του As, στον κεφαλοθώρακα σε σύγκριση με την ουρά (σάρκα), αιτιολογείται από το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων μπορεί να είναι 200-400% μεγαλύτερες στα όργανα και άλλους ιστούς παρά στους μυς (Soegianto and Hamami 2007).

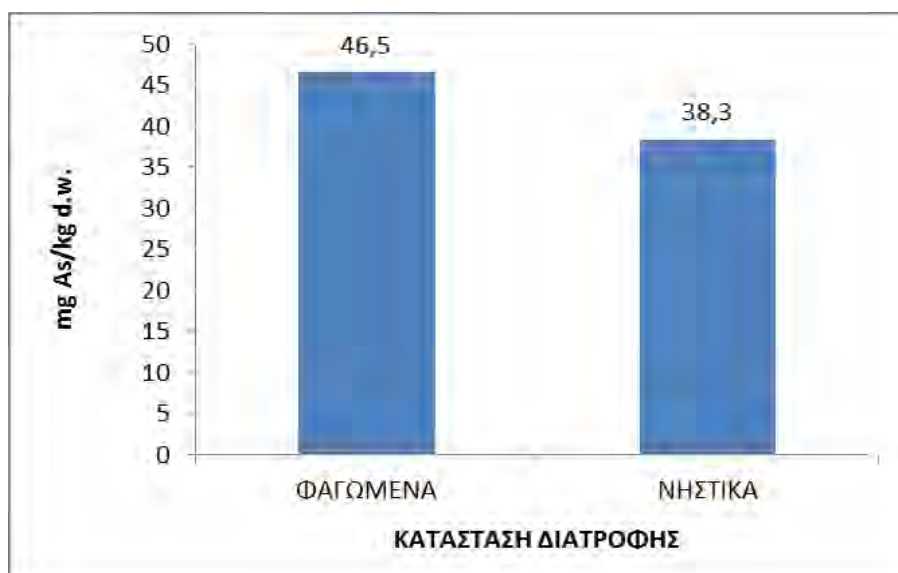
Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τους Kamaruzzaman et al. 2010, στα περισσότερα μέταλλα παρατηρείται βιοσυσσωρευση στο στομάχι, καθώς είναι το κύριο όργανο που εμπλέκεται στον μεταβολισμό των ξενοβιοτικών.

Στο Σχήμα 4.12, είναι εμφανής η διαφορά στις συγκεντρώσεις του As στον κεφαλοθώρακα σε σχέση με την ουρά, τόσο στα άτομα που αλιεύθηκαν εντός Παγασητικού Κόλπου, όσο και στα εκτός.



Σχήμα 4.12.: Συγκεντρώσεις As στον κεφαλοθώρακα και την ουρά, ειδών που αλιεύθηκαν εντός και εκτός Παγασητικού Κόλπου.

Για να διαπιστωθεί εάν η πρόσληψη τροφής επηρεάζει άμεσα τις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στη γαρίδα *Parapenaeus longirostris*, προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις As σε άτομα με γεμάτο και άδειο πεπτικό σωλήνα.



Σχήμα 4.13.: Συγκεντρώσεις As σε φαγωμένες και νηστικές γαρίδες που αλιεύθηκαν από την περιοχή του Πλατανιά.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.13, συγκρίνοντας τις φαγωμένες με τις νηστικές γαρίδες, παρατηρήθηκαν μικρές διαφορές, με τη συγκέντρωση As στα φαγωμένα ζώα ελαφρώς μεγαλύτερη, αλλά σε διαφορά τιμών μη σημαντική.

Στους υδρόβιους οργανισμούς έχει διαπιστωθεί, ότι η πρόσληψη χημικών ουσιών από το περιβάλλον είναι σημαντικότερη σε σχέση με την τροφή (Βαλαβανίδης 2000).

4.3. Νομοθεσία – Ανώτατα επιτρεπτά όρια

Πίνακας 4.15.: Προτεινόμενα ανώτατα επιτρεπτά όρια διαφόρων οργανισμών

Acceptable Limits [mg/kg d.w.]	SASO ¹	Australia ²	HKFSA ³	IRPTC ⁴	EU* (Reg. 466/2001 & 1881/2006) ⁵	Συγκεντρώσεις παρούσας μελέτης (mg/kg)
Cadmium	0.5		8		0.5	0,53
Mercury	1	0,5			0,5	4,76
Lead	2				0,5	5,24
Arsene	1	2				75,0
Copper	20					34,59
Zinc	50					62,45
Nickel				2		2,86
Chromium			4			0,89

*Επι νωπού δείγματος

1 Saudi Arabian Standards Organization, SASO 1977

2 Food Standards Australia New Zealand (FSANZ) 2008. Australia New Zealand Code (Incorporating amendments up to and including Amendment 97) Anstat Pty Ltd., Melbourne

3 Hong Kong Food Safety Association (HKFSA)

4 IRPTC (1988) Data profile (legal file). International Register of Potentially Toxic Chemicals. Geneva.

5 European Union: Commission Regulation (EC) No. 466/2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs & No. 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs.

Στον Πίνακα 4.15. βλέπουμε τα προτεινόμενα ανώτατα επιτρεπτά όρια διαφόρων οργανισμών, όσο αφορά τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που εξετάστηκαν στην παρούσα μελέτη.

Η μέση συγκέντρωση του καδμίου (Cd) βρέθηκε 0,53 mg/kg, και βρίσκεται οριακά στις προτεινόμενες τιμές των διεθνών προτύπων (EU και SASO: 0,5 mg/kg) και πολύ

χαμηλότερα από το όριο του Hong Kong Food Safety Association (HKFSA) που είναι τα 8 mg/kg.

Σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα WHO, FDA, NHMRC και MAFF, οι οριακές συγκεντρώσεις του Hg είναι 0.5, 0.5, 1, 0.5 mg/Kg αντίστοιχα (WHO 1996, MAFF 1995, Tuzen 2009). Οι διεθνείς οργανισμοί SASO, FSANZ και EC δίνουν προτεινόμενα όρια 1, 0.5 και 0.5 mg/kg αντίστοιχα. Στην παρούσα μελέτη, η μέση συγκέντρωση του υδραργύρου βρέθηκαν 4,76 mg/kg, με τον μεγαλύτερο αριθμό των δειγμάτων να ξεπερνάνε τις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις.

Η μέση συγκέντρωση του μολύβδου (Pb) στις γαρίδες του Παγασητικού Κόλπου βρέθηκε 5,24 mg/kg. Εκτός των δύο ακραίων τιμών στα δείγματα No 4 και No 8 (85,0 και 38,4 mg/kg αντίστοιχα), οι συγκεντρώσεις μολύβδου βρέθηκαν μικρότερες ή ελάχιστα υψηλότερες από τα ανώτατα επιτρεπτά όρια (2,0 mg/kg) που προτείνει ο Οργανισμός Τυποποίησης Σαουδικής Αραβίας (Saudi Arabian Standards Organization, SASO 1977), με τον μεγαλύτερο αριθμό δειγμάτων να μην ξεπερνάει ούτε τα όρια της Ευρωπαϊκής Ένωσης (EC) 0.5 mg/kg.

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας, WHO (1989), πρότεινε όρια για τον χαλκό (Cu) τα 30 mg/kg, ενώ όπως βλέπουμε και στον Πίνακα 4.15, τα προτεινόμενα ανώτατα όρια που θεσπίζει ο SASO είναι ακόμα χαμηλότερα (20 mg/kg). Στη παρούσα μελέτη οι συγκεντρώσεις χαλκού στη γαρίδα *Parapenaeus longirostris*, είναι υψηλότερες από τα όρια αυτά, με ανώτατη τιμή τα 84,6 mg/kg και μέση συγκέντρωση 34.59 mg/kg.

Η μέση συγκέντρωση του ψευδαργύρου (Zn) βρέθηκε 62,45 mg/kg, ξεπερνώντας τα ανώτατα επιτρεπτά όρια των διεθνών οργανισμών. Ο Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας (FAO 1983) πρότεινε όρια για τον Zn τα 30 mg/kg, ενώ η τουρκική νομοθεσία και ο SASO καθορίζουν ως ανώτατα επίπεδα τα 50 mg/kg.

Η μέση συγκέντρωση του νικελίου (Ni) βρέθηκε 2,86 mg/kg με τα περισσότερα δείγματα να υπερβαίνουν τα επιτρεπτά όρια (0.5 ppm έως 1.0 ppm) του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO 1989) και αρκετά δείγματα να υπερβαίνουν και τα πιο επιεική όρια του IRPTC (2 mg/kg).

Η μέση συγκέντρωση του χρωμίου βρέθηκε 0,89 mg/kg, πολύ χαμηλότερη από τα ανώτατα επιτρεπτά όρια (50 ppm) που έχει θεσπίσει ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας WHO (1989) όπως επίσης και από τα αυστηρότερα όρια του HKFSA στο Χονγκ Κονγκ (4 mg/kg).

Τέλος, όπως βλέπουμε και στον Πίνακα 4.15., η μεγαλύτερη υπέρβαση διαπιστώθηκε στις συγκεντρώσεις του αρσενικού (As). Η μέση συγκέντρωση του As βρέθηκε 75,0 mg/kg, όταν ο Οργανισμός Τυποποίησης Σαουδικής Αραβίας (Saudi Arabian Standards Organization, SASO 1977), προτείνει ανώτατο επιτρεπτό όριο το 1.0 mg/kg και ο FSANZ στην Αυστραλία 2 mg/kg.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Οι μέσες τιμές συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων δεν φαίνεται να διαφοροποιούνται από καλάδα σε καλάδα, τόσο ποιοτικά ως προς την εκατοστιαία αναλογία μετάλλων, όσο και ποσοτικά ως προς τις μέσες τιμές συγκεντρώσεων ανά μέταλλο.

2. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων βρέθηκαν κατά πλειοψηφία μεγαλύτερες σε σχέση με τις προδιαγραφές και τις συστάσεις των Ευρωπαϊκών και Διεθνών Οργανισμών.

Οι συγκεντρώσεις του χαλκού (Cu) και του ψευδάργυρου (Zn) είναι σύμφωνες με τα προτεινόμενα ανώτατα επιτρεπτά όρια της Αγγλίας (UK) αλλά ξεπερνούν κατά πολύ τα αυστηρά όρια του SASO (Saudi Arabian Standards Organization).

Το χρώμιο (Cr) και ο σίδηρος (Fe) βρίσκονται εντός των επιτρεπτών / επιθυμητών ορίων, οι τιμές του καδμίου (Cd) και του νικελίου (Ni) βρίσκονται (με μικρές αποκλείσεις) πάνω στα προτεινόμενα όρια των Διεθνών Οργανισμών, ενώ ο υδράργυρος (Hg) και ο μόλυβδος (Pb) τα ξεπερνούν αρκετά.

Η μεγαλύτερη απόκλιση όλων, παρατηρήθηκε στο αρσενικό (As), το οποίο βρέθηκε σε μέση συγκέντρωση 75,0 mg/kg, όταν οι Διεθνείς Οργανισμοί δίνουν ανώτατες επιτρεπτές συγκεντρώσεις 1-2 mg/kg.

3. Για τη διερεύνηση των αιτιών των υψηλών συγκεντρώσεων As, έγινε σύγκριση με δείγματα αναφοράς εκτός του Παγασητικού Κόλπου. Εξαιρώντας τις ακραίες τιμές (>100 mg/kg), η μέση συγκέντρωση αρσενικού (As) στις γαρίδες του Παγασητικού Κόλπου βρέθηκε 54,9 mg/kg ενώ στις γαρίδες από την περιοχή του Πλατανιά 52,95 mg/kg.

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις As, δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των ειδών που αλιεύθηκαν εντός και εκτός Παγασητικού, επομένως ο Κόλπος δε φαίνεται να είναι επιβαρυνμένος σε σχέση με το ανοιχτό πέλαγος (Αιγαίο – Πλατανιάς).

4. Σύμφωνα με τους Canli and Atli 2003 και Celic and Oehlenchlager 2007, για να υπάρξουν θετικές σχέσεις μεταξύ του μεγέθους και της περιεκτικότητας των ιστών σε μέταλλα, πρέπει οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο νερό να είναι υψηλότερες από

τα φυσιολογικά επίπεδα, ώστε να παρατηρηθεί συνεχιζόμενη συσσώρευση των μετάλλων.

Στην παρούσα μελέτη, οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στους ιστούς της γαρίδας *Parapenaeus longirostris*, δεν βρέθηκαν να συσχετίζονται με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των ατόμων (βάρος, μήκος κεφαλοθώρακα) και το φύλο τους.

5. Συγκρίνοντας την κατανομή των μετάλλων στα διάφορα τμήματα της γαρίδας, παρατηρείται μεγάλη διαφορά μεταξύ της ουράς και του κεφαλοθώρακα, με τη σχετική αναλογία συγκέντρωσης αρσενικού (As) να είναι 1: 2.5 - 1: 3.0 και του μολύβδου (Pb) 1: 6.5 – 1: 8.0.

Λόγω των πολύ υψηλότερων συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στον κεφαλοθώρακα, προτείνουμε την απόρριψη του τμήματος αυτού κατά την βρώση της γαρίδας.

6. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα του Παγασητικού Κόλπου, βρέθηκαν από τους Skordas et al. 2009, επίσης υψηλές (αλλά χαμηλότερες των ορίων αποκατάστασης). Στο γεγονός αυτό μπορούν να αποδοθούν οι υψηλές τιμές που παρατηρήθηκαν στις γαρίδες *P. Longirostris*, καθώς το ίζημα αποτελεί τον τόπο διαβίωσης τους και είναι θηρευτές βενθικών και ενδοβενθικών θηραμάτων.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική βιβλιογραφία

- Αβραμίδου Σ. (2012) Μελέτη της κατανομής απαραίτητων και τοξικών ιχνοστοιχείων σε νωπά, τηγανητά και ψητά ψάρια και θαλασσινά. Μεταπτυχιακή διατριβή. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Τμήμα επιστήμης διαιτολογίας και διατροφής, Αθήνα.
- Ανδρέου Σ. και Κρουσταλα Α. (2010) Προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων χαλκού (Cu) και ψευδαργύρου (Zn) σε νωπά και κονσερβοποιημένα καλαμάρια, Πτυχιακή εργασία, Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης.
- Βαβίζος Γ. και Μερτζάνης Α. (2003) Περιβάλλον - Μελέτες περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Εκδόσεις Παπασωτηρίου, 2η έκδοση, συμπληρωμένη και τροποποιημένη Αθήνα
- Βαλαβανίδης Αθ.(2000) Βασικές αρχές περιβαλλοντικής χημείας οικοτοξικολογίας και εκτίμησης οικολογικού κινδύνου. Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών. Αθήνα
- Ζαχαριάδης Γ. (1991) Μελέτη προσδιορισμού ενώσεων υδραργύρου με τη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης ψυχρού ατμού και βελτιστοποίηση με παραγοντικό σχεδιασμό. Διδακτορική διατριβή. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Κουμουνδούρος Γεώργιος (2011) Καρκινοειδή, Μορφολογία και ανατομία δεκάποδου καρκινοειδούς. Εργαστηριακές ασκήσεις του μαθήματος «Εισαγωγή στη Ζωολογία». Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- Μαλεφάκης Γ. (1998) Ποιότητα επιφανειακών και υπογείων νερών. Α σελ. 12-61, 112- 131, 208-222, 253-260
- Μαυρομάτης Β. (2003) Παρακολούθηση της συγκέντρωσης βαρών μετάλλων στο θαλασσινό νερό και σε εμπορεύσιμα είδη οστράκων των κόλπων Καλλονής

- και Μούδρου του νομού Λέσβου, Πτυχιακή εργασία, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Επιστημών της Θάλασσας, Μυτιλήνη.
- Παπαδογιάννης Ι., Σαμανίδου Β.Φ. (1996) Ενόργανη Χημική Ανάλυση, Α΄ έκδοση, Εκδόσεις: Α. Σιμώνη –Σ. Χατζηπάνου Ο.Ε., Θεσσαλονίκη
- Σιγλετίδης Λ.Θ. (1995) Επαγγελματικές παθήσεις από χημικές ουσίες. Εκδόσεις Ζήτη. Θεσσαλονίκη
- Φυτιάνος Κ. (1996) Η ρύπανση των θαλασσών. 2η Έκδοση, University studio press. Θεσσαλονίκη
- Harris Daniel C. (2011) Ατομική φασματοσκοπία. Στο: Ποσοτική Χημική Ανάλυση. Τόμος Β΄. Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης σελ 515-538.

Ξένη βιβλιογραφία

- Abdullah M.H., Sidi J. and Aris A.Z. (2007) Heavy Metals (Cd, Cu, Cr, Pb and Zn) in Meretrix meretrix Roding, Water and Sediments from Estuaries in Sabah, North Borneo. International Journal of Environmental & Science Education, 2(3): 69 – 74
- Adedeji O.B., Okocha R.C. (2011) Bioconcentration of Heavy Metals in Prawns and Water from Epe Lagoon and Asejire River in Southwest Nigeria. Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation. 6 (3): 377-384
- Anan Y., Kunito T., Tanabe S., Mitrofanov I. & Aubrey D.G. (2005) Trace element accumulation in fishes collected from coastal waters of the Caspian Sea. Marine Pollution Bulletin, 51, 882–888
- Atchison G.J., Henry M.G. and Sandheinrich M.B. (1987) Effects of metals on fish behavior: a review. Environmental Biology of Fishes. 18: 11-25
- Baboli M. J. and Velayatzadeh M. (2013) Determination of heavy metals and trace elements in the muscles of marine shrimp, Fenneropenaeus merguensis from Persian gulf, Iran. The Journal of Animal & Plant Sciences, 23(3): 786-791

- Baeyens W., Elskens M., Gillain G. & Goeyens L. (1998) Biogeochemical behavior of Cd, Cu, Pb and Zn in the Scheldt estuary during the period 1981–1983. *Hydrobiologia*. 366, 5–44
- Bat L., Şahin F., Sezgin M., Üstün F., Gökkurt-Baki O., Öztekin Hasan C. (2013) Heavy metals in edible tissues of the brown shrimp *Crangon crangon* (Linnaeus, 1758) from the Southern Black Sea, Turkey. *J. Black Sea/Mediterranean Environment*, Faculty of Fisheries, Sinop University, TURKEY 19 (1): 70-81
- Bielicka A., Bojanowska I., Wiśniewski A. (2004) Two Faces of Chromium - Pollutant and Bioelement. Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Poland
- Burdon-Jones C., Denton G.R.W., Jones G.B. and McPhie K.A. (1975) Long-Term Sub-Lethal Effects of Metals on Marine Organism. Part I Baseline Survey. Final Report to the Water Quality Council of Queensland, Australia.
- Canli M. & Atli G. (2003) The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish specie. *Environmental Pollution*, 121, 129–136
- Costa R. C., Fransozo A., Melo G. A. S., Freire F. A. M. (2003) An illustrated key for Dendrobranchiata shrimps from the northern coast of Sao Paulo State, Brazil. *Biota Neotropica*, vol 3
- Denton G.R.W., Walter C. K. III H., Wood R., Wen Y. (2006) Impact of Metal Enriched Leachate from Ordot Dump on the Heavy Metal Status of Biotic and Abiotic Components in Pago Bay. Water and Environmental Research Institute of the Western Pacific University of Guam, UOG Station, Mangilao, Guam 96913. Technical Report No. 113
- Dinnell P.A., Link J.M., Stober Q.J., Letourneau M.W., Roberts W.E. (1989) Comparative sensitivity of sea urchin sperm bioassays to metals and pesticides, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* (18):748-755

- FAO (1983) Compilation of legal limits for hazardous substances in fish and fishery products. FAO Fishery Circular No. 464: 5-10. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- Holthuis L.B (1980) FAO species catalogue. Shrimps and Prawns of the World. An Annotated Catalogue of Species of Interest to Fisheries. FAO Fisheries Synopsis 125, Vol 1. Rome
- Hossaina MS and Khan YSA (2001) Trace metals in penaeid shrimp and spiny lobster from the Bay of Bengal. *Sci Asia* 27: 165-168
- Kamaruzzaman B. Y., Ong M. C., Rina S. Z., Joseph B. (2010) Levels of some heavy metals in fishes from Pahang River Estuary, Pahang Malaysia. *Journal of Biological Sciences*. 10 (2): 157-161
- Kapiris K. (2004) Feeding ecology of *Parapenaeus longirostris* (Lucas, 1846) (Decapoda penaeidae) from the Ionian Sea (Central and Eastern Mediterranean Sea). *Scientia Marina* 68 (2) : 247 – 256
- Khalifa K.M., M. Hamil A., Al-Houni A.Q.A., Ackacha M.A. (2010) Determination of Heavy Metals in Fish Species of the Mediterranean Sea (Libyan coastline) Using Atomic Absorption Spectrometry. *International Journal of PharmTech Research*. 2 (2): 1350-1354
- Komarnicki G.J.K. (2005) Lead and cadmium in indoor air and the urban environment. *Environmental Pollution*, 136 : 47– 61
- MAFF (1995) Monitoring and surveillance of non-radioactive contaminants in the aquatic environment and activities regulating the disposal of wastes at sea, 1993. Aquatic Environment Monitoring Report No. 4. Directorate of Fisheries Research, Lowestoft
- Marx H. and Brunner B. (1998) Heavy metal contamination of North Sea shrimp (*Crangon crangon* L.). *Z. Lebensm Unters Forsch A*. 207: 273-275
- Ministry of Agriculture, Fisheries and Food (1982) Survey of arsenic in food, the eighth report of the steering group of food surveillance, the working party on the monitoring of food stuffs for heavy metals, Food surveillance paper No. 8, HMSO, London

- Mitra A., Banerjee K., Ghosh R., Ray SK (2010) Bioaccumulation Pattern of Heavy Metals in the Shrimps. *Mesopotamian Journal of Marine Science* 25 (2): 110 – 123
- Mitra A., Barua P., Zaman S., Banerjee K. (2012) Analysis of Trace Metals in Commercially Important Crustaceans Collected from UNESCO Protected World Heritage Site of Indian Sundarbans. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 12: 53-66
- Monsefrad F., Imanpour Namin J., Heidary S. (2012) Concentration of heavy and toxic metals Cu, Zn, Cd, Pb and Hg in liver and muscles of *Rutilus frisii kutum* during spawning season with respect to growth parameters. *Iranian Journal of Fisheries Sciences* 11(4) : 825-839
- Neal A.P. and Guilarte T. R. (2012) Mechanisms of Heavy Metal Neurotoxicity: Lead and Manganese. *Drug Metabolism & Toxicology* (5): 2157-7609
- Nussey G., Vuren J.H.J. & Preez H.H. (2000) Bioaccumulation of chromium, manganese, nickel and lead in the tissues of the moggel, *Labeo umbratus* (Cyprinidae), from Witbank Dam, Mpumalanga. *Water S.A.*, 26, 269-284
- Oksuz A., Ozilmaz A., Aktas M., Gercek G. and Mote J. (2009). A Comparative Study on Proximate, Mineral and Fatty Acid Compositons of Deep Seawater Rose Shrimp (*Parapenaeus longirostris*) and Red Shrimp (*Plesionika martia*). *J. Anim. Vet. Adv.*, 8 (1): 183-189
- Ozaki H., Watanabe I. and Kuno K. (2004) As, Sb and Hg distribution and pollution sources in the roadside soil and dust around Kamikochi, Chubu Sangaku National Park, Japan. *Geochemical Journal*. 38 : 473-484
- Ozden, O. (2010). Seasonal diferences in the trace metal and macrominerals in shrimp (*Parapenaeus longirostris*) from Marmara Sea. *Environment Monitoring and Asesment*, 162: 191-199
- Rahman M. A., Hossain M. M., Samad A. and Alam A. M. S. (2012) Removal of Arsenic from Ground Water with Shrimp Shell. *Dhaka Univ. J. Sci.* 60(2): 175-180

- Relini O. L. (1973) I crostacei batiali del Golfo di Genova nelle osservazioni di Alessandro Brian e nelle condizioni attuali. Atti V Congr. Naz. Soc. It. Biol. Mar.- Ed. Salentina – Nardò : 25-40.
- Saeed S.M. and Shaker I.M. (2008) Assessment of heavy metals pollution in water and sediments and their effect on *Oreochromis niloticus* in the northern Delta Lakes. 8th International Symposium on Tilapia in Aquaculture, Egypt
- Skordas K., Neofitou N., Tziantziou L., Vafidis D., Neofitou C. (2009) Heavy metals in the surface sediments of Pagassitikos Gulf, Department of Ichthyology & Aquatic Environment, School of Agricultural Sciences University of Thessaly, 9th Symposium on Oceanography & Fisheries, Proceedings, Volume I.
- Sneddon J. and Thibodeaux C.A. (2010) Spectrochemical Methods of analysis of metals in seafood, Safety Analysis of Foods of Animal Origin, ed. Nollett Leo M.L. and Toldra F., CRC Press, Boca Raton, Florida, 22 : 641-661
- Sobrino I. and García T. (2007) Reproductive aspects of the rose shrimp *Parapenaeus longirostris* (Lucas, 1846) in the Gulf of Cadiz (southwestern Iberian Peninsula). Boletín Instituto Español de Oceanografía. 23 (1-4) : 57-71
- Sobrino I., Silva C., Sbrana M., Kapiris K. (2005) A review of the biology and fisheries of the deep water rose shrimp, *Parapenaeus Longirostris*, in European Atlantic and Mediterranean waters (Decapoda, Dendrobranchiata, Penaeidae). Crustaceana 78 (10): 1153-1184
- Soegianto A. and Hamami (2007) Trace Metal Concentrations in Shrimp and Fish Collected from Gresik Coastal Waters, Indonesia. ScienceAsia 33: 235-238
- Steiner-Asiedu M, Julshamn K, Lie O. (1991) Effect of local processing methods (cooking, frying and smoking) on three fish species from Ghana: Part I. Proximate composition, fatty acids, minerals, trace elements and vitamins. Food Chem. 40:309–321.
- Sunderman F and Oskarsson WA (1991) Metals and their compounds in the environment. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 25: 1101- 1126

- Tangahu B.V., Abdullah S.R.S., Basri H, Idris M., Anuar N. and Mukhlisin M. (2011)
A Review on Heavy Metals (As, Pb, and Hg) Uptake by Plants through
Phytoremediation. International Journal of Chemical Engineering.
- Tom M., Gorem M. and Ovadia M.(1988) The benthic phases of life cycle of
Parapenaeus longirostris (Crustacea, Decapoda, Penaeidae) along the
Mediterranean coast of Israel. Hydrobiologia, 169 (3): 339-352
- Tuzen M. (2009) Toxic and essential trace elemental contents in fish species from the
Black Sea, Turkey. J. Food and Chem. Toxicology, 47 (9): 2302-2307
- Van Loon J.C. (1985) Selected Methods of Trace Metal Analysis – Biological and
Environmental Samples, J. Wiley & Sons, New York.
- Walkiw O. and Douglas D. E. (1975) Health food supplements prepared from kelp – a
source of elevated urinary arsenic, Clinical Toxicology, 8 (3) : 325-331
- Widianarko B., Van Gestel C.A.M., Verweij R.A. & Van Straelen N.M. (2000)
Associations between trace metals in sediment, water, and guppy, *Poecilia
reticulata* (Peters), from urban streams of Semarang, Indonesia.
Ecotoxicology and Environmental Safety, 46, 101-107
- World Health Organization (1989) Heavy metals environmental aspects.
Environmental Health Criteria No. 85 Geneva, Switzerland
- WHO (1996) Health criteria other supporting information. In: Guidelines for Drinking
Water Quality, 2nd ed., 2: 31-38. Geneva.

7. ABSTRACT

The aim of the thesis was to identify and evaluate the concentration and distribution of essential and toxic metals and metalloids in shrimp *Parapenaeus longirostris* (Lucas1846) in Pagasitikos Gulf.

A comparison was made to the concentrations in samples of the same species caught within and outside Pagasitikos Gulf. Studied the change in concentrations of metals per location - catch area, the relationship of concentrations with the morphological characteristics of persons and sex and the distribution of metals, particularly arsenic and lead in different parts of the shrimp.

The aim of the study was to establish the effect of any environmental pressures accepts Pagasitikos Gulf in the concentrations of heavy metals in shrimp though ultimately affect the suitability of species for human consumption.

Five hauls were carried out, in Pagasitikos bay, in three regions (Amalipolis, Milina and in the center of the bay) on behalf of the University of Thessaly, Department of Ichthyology and Aquatic Environment, and additional samples were taken outside the Pagasitikos Gulf from the area of Platanias (Aegean), which served as the control (reference samples).

In total, measurements were made in 76 individuals. 40 of them were from Pagasitikos Gulf and 36 outside Pagasitikos Gulf. The concentrations of heavy metals were determined in 30 completed samples and 11 composite (mixed) samples. The samples were classified and grouped, and humidity was determined based on method ISOR 1442 (EEC, 1979), suggested by CEC (Commission of European Communities).

The methods used for determining metals was Atomic Absorption Spectrometry flame (Atomic Absorption Spectrometry, AAS) for metals: Fe, Mn, Zn, Ni, Cd, Cu, and graphite furnace (Graphite Furnace AAS, GFAAS) for metals Pb, As, Cr, while for the determination of mercury (Hg), the cold vapor atomic absorption spectrometry was used (cold-vapor atomic fluorescence spectrometer).

The lower concentrations observed, were those of Cd and Cr, while the concentration of Fe was the higher observed. The concentrations of Cd, Cr, Ni, Hg, Pb, Cu, Zn, Mn, As and Fe were found at levels 0 to 1.88 0 to 4.16, 0 to 12.1, 0.64 to 36.4, 0-85, 14.4 to

84.6 , 46.4 to 80.2, 23.30 to 138, 355.2 to 25.6 and 49.2 to 201 mg / kg dry weight, respectively.

The range of concentrations of metals was as follows:

Cd <Cr <Ni <Hg <Pb <Cu <Zn <Mn <As <Fe

In this study, the concentrations of heavy metals in the tissues of shrimp *Parapenaeus longirostris*, were not found to be correlated with the morphological characteristics of individuals (weight, carapace length) and sex and did not appear to differ from haul to haul.

Taking into account the concentrations of As, there are no significant differences among species caught within and outside Pagasitikos Gulf. Therefore, Pagasitikos Gulf, seems not to be contaminated in correlation to the open sea (Aegean - Platanias).

Comparing the distribution of metals in various parts of shrimp, there was a big difference between the body and cephalothorax, the relative concentration ratio of arsenic (As) is 1: 2.5 - 1: 3.0, and lead (Pb) 1: 6.5 - 1 8.0.

Keywords: Heavy metals, Pagasitikos Gulf, shrimp, *Parapenaeus longirostris*